FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

SECHSTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 35

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 6.

Originalabhandlungen.

Seite

Wickbold, R., Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. III. Mitteilung. Mit 7 Textabbildungen 401

Janecke, H., und **W. Diemair.** Zur Kenntnis der beim Darren von Hafer auftretenden Bitterstoffe 410

Neumann, F., Über eine Fehlermöglichkeit beim Kjeldahlaufschluß mit Perchlorsäure 416

Castiglioni, A., Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol (II. Mitteilung) 419

Kurze Mitteilung.

Hartmann, H., und **C. Beermann,** Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien in Sulfaten und Fluoriden 423

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, G. m. b. H., Marl (Kreis Recklinghausen).

Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse.

III. Mitteilung*.

Von

REINHOLD WICKBOLD.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1950).

Kationentrennung mit Austauschern.

1. Die Affinität der Kationen zum Austauscher.

Beim Eluieren von Kationenbelegungen aus einer Austauschersäule zeigt sich, daß die Kationen je nach ihrer Wertigkeit und Stellung im Periodischen System verschieden fest im Austauscher haften. Während die ersten Vertreter der Alkalimetalle leicht eluierbar sind, ist das quantitative Eluieren der Erdalkalimetalle wesentlich schwieriger. Für diesen qualitativ schon bekannten Tatbestand der unterschiedlichen Affinitäten erschien es uns wünschenswert, zahlenmäßige Angaben zu erhalten. Derartige relative Zahlen ermittelten wir auf folgende Weise: Eine Austauschersäule** wurde mit jeweils 20 mval Kationen belegt und ausgewaschen. Die Filtriergeschwindigkeit wurde dabei auf 25 ml/min eingestellt. Sodann wurden durch die Säule bei gleicher Geschwindigkeit 100 ml n Salzsäure gegeben und solange gewaschen, bis das Filtrat 500 ml betrug. In 100 ml des Filtrates wurde die Menge des eluierten Kations analytisch bestimmt. Es zeigt sich, daß sich hierbei sehr deutlich die Unterschiede der Affinitäten äußern. Denn diese, für das Lösen der Belegung unzureichende Säuremenge eluiert einen um so größeren Anteil der Kationen, je geringer deren Affinität zum Austauscher ist. Berechnet man aus den analytischen Daten den im Austauscher verbleibenden Anteil der ursprünglich aufgebrachten Belegung, so gibt diese Zahl ein relatives Maß für die Affinität des betreffenden Kations. Das auf diese Weise erhaltene Zahlenmaterial findet sich in Tab. 1.

Die Tabelle zeigt zunächst die schon erwähnte Tatsache, daß die Alkali-Ionen bei relativ geringerer Affinität der Anfangsglieder mit steigendem Atomgewicht fester gebunden werden. Ganz allgemein zeigen die Kationen zu Wofatit KS größere Affinitäten als zu Wofatit K. Das fällt besonders bei der Gruppe der Erdalkalien auf, in der wieder

* I. Mitteilung diese Z. **132**, 241 (1951); II. Mitteilung diese Z. **132**, 321 (1951).
** s. I. Mitteilung.

mit steigendem Atomgewicht steigende Affinitäten festzustellen sind. In der folgenden Gruppe der 2wertigen Schwermetalle überrascht zunächst die geringe Affinität des Cadmiums. Sie fällt etwa mit der des Lithiums zusammen. Man kann zur Erklärung dieser Erscheinung das

Tabelle 1. *Affinitätsreihen für Wofatit KS und K.*

Kation	Wofatit KS	Wofatit K	
Li	22	14	
Na	34	33	
NH_4	46	45	
K	55	55	
Rb	63	63	
Cs	76	75	
Mg	62	61	
Ca	81	70	
Sr	82	72	
Ba	91	81	
Cd	24	18	
Zn	56	47	
Mn	59	49	
Co	61	51	
Cu	62	60	
Fe^{2+}	64	55	
Ni	66	57	
Cr^{3+}	63	47	Werte infolge Hydrolyse bzw. Reduktion unsicher
Fe^{3+}	70	62	
Al	79	69	

bekannte Komplexbildungsvermögen des Cadmiumchlorids mit Salzsäure heranziehen. Nach

$$CdCl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2(CdCl_4)$$

wird je nach Konzentration der vorhandenen Salzsäure ein Teil des Cadmiumkations zum komplexen Anion, und dieses passiert wie alle Anionen ohne Verzögerung die Austauschersäule. Auf die Sonderstellung des Cadmiums wird weiter unten noch eingegangen werden.

Quecksilber konnte in dem Verhalten seiner Salze zu Wofatit nicht geprüft werden, da durch das Reduktionsvermögen des Harzes aus Hg(II)-Ionen Hg(I)-Ionen bzw. metallisches Hg gebildet werden. Die Aufgabe, schwerlösliche Quecksilbersalze oder das Quecksilber selbst anschließend aus der Säule zu entfernen, konnte praktisch nicht gelöst werden, da die Anwendung von Salpetersäure nicht möglich ist. Bemerkenswert ist, daß eine etwa 0,1 n $HgCl_2$-Lösung infolge ihrer außerordentlich kleinen Dissoziationskonstante zu 98% den Austauscher passiert, ohne festgelegt zu werden, während die restlichen 2% im Austauscher als Hg_2Cl_2-Niederschlag, vielleicht auch als metallisches Hg verbleiben. Die Elution dieses Restes ist praktisch nicht möglich.

Die Affinitätsbestimmungen bei 3wertigen Kationen sind aus mehrfachen Gründen unsicher. Einmal bedingt die stärkere Hydrolyse derartiger Salze einen größeren Säurezusatz, um echte Lösungen zu erhalten. Damit wird natürlich die Adsorptionszone beim Belegen breiter und die resultierende Affinitätszahl ist mit den übrigen nicht mehr vergleichbar. Andererseits ist besonders bei Eisen selbst ein höherer Säurezusatz noch nicht ausreichend, um die hydrolytische Bildung von kolloidem Eisenoxydhydrat zu verhindern. Gibt man eine solche Lösung über einen Austauscher, so werden die Kolloide nicht wie Ionen eingetauscht. Es besteht daher die Möglichkeit, daß sie den Austauscher durchlaufen. Bei einer gewissen Größe bzw. einer hinreichenden elektrischen Ladung der Kolloidteilchen tritt jedoch Adsorption ein, die vermutlich an den Oberflächen der Austauscherkörner statthat. Da die hydrolytisch entstandene freie Säure ungehindert den Austauscher passiert, ist die Äquivalenz zwischen Eintausch und Austausch scheinbar gewahrt. Versucht man aber, die Belegung wieder zu eluieren, dann zeigt sich, daß diese Operation außerordentlich schwierig ist. Man hat je nach dem Grade der kolloiden Dispersion der ursprünglichen Lösung unter Umständen größere Mühe, einen Austauscher eisenfrei bzw. aluminiumfrei zu bekommen, als eine — echte — Bariumbelegung zu eluieren. Beim Eisen kommt noch hinzu, daß die beiden Wofatite teilweise reduzierend auf das 3wertige Eisen wirken. 2wertiges Eisen hat wie aus den Affinitätsreihen hervorgeht, eine geringere Affinität als das 3wertige. Chrom(III)-chlorid zeigt diesen starken hydrolytischen Zerfall nicht. Dafür ergeben sich durch die bekannte Komplexfreudigkeit dieses Elementes neue Schwierigkeiten. Beim Lösen des gewöhnlichen grünen Chrom(III)-chlorids bilden sich Gleichgewichte zwischen sogenannten Chlorokomplexen wie

$$(CrCl_2 \cdot 4H_2O)\,Cl,\ (CrCl \cdot 5H_2O)\,Cl_2 \text{ und } (Cr \cdot 6H_2O)\,Cl_3.$$

Es liegt nahe, für diese komplexen Kationen verschiedene Affinitäten zu vermuten, und zwar dürfte der Komplex mit 2 Chloratomen als elektrochemisch 1wertig vermutlich die kleinere Affinität zum Wofatit zeigen. Da es unmöglich ist, in wäßriger Lösung diese Komplexe getrennt zu erhalten, wird man also immer eine mittlere Affinität messen, die je nachdem, wie weit der für die betreffende Konzentration herrschende Gleichgewichtszustand erreicht ist, verschiedene Werte annehmen kann.

Inzwischen berichteten auch T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener[1] über Messungen der relativen Affinitäten von Kationen zu einem Sulfosäureharz. Sie belegten einen Austauscher mit Ammonium-Ionen und schüttelten ihn mit Salzlösungen. Sie erhielten die Gleichgewichtskonstanten des Austausches und damit relative Zahlen für die Kationenaffinitäten. Diese Zahlen gehen mit den unsrigen allgemein parallel.

[1] Kressman und Kitchener, J. Chem. Soc. London **1949**, 1190.

Im Jahre 1947 veröffentlichte eine Gruppe von amerikanischen Forschern bemerkenswerte Arbeiten über Kationentrennung mit Austauschern[1]. Unter Zuhilfenahme der verschiedenen Stabilität von Anionenkomplexen, insbesondere von Citratkomplexen, konnten durch Eluieren aus Säulen größerer Dimensionen selbst Trennungen chemisch sehr ähnlicher Kationen wie die der seltenen Erdmetalle durchgeführt werden. Da es sich hierbei um radioaktive Isotope handelte, war die analytische Kontrolle derartiger Trennungen durch einfache Messung der Radioaktivität des Eluats durchführbar. Eine allgemeine analytische Ausnutzung dieser neuen Erkenntnisse ist bei den nicht radioaktiven Kationen jedoch kaum durchführbar. Wir versuchten daher, unter Anwendung ähnlich ausgebildeter Filtersäulen Trennungen auf der Grundlage der unterschiedlichen Affinitäten der Kationen durchzuführen. Dabei schienen uns die Affinitätszahlen für Natrium und Kalium mit 34 bzw. 55 bei Wofatit KS genügend weit auseinander zu liegen, um durch einfaches Eluieren einer gemischten Belegung mit verdünnter Säure eine Trennwirkung zu erzielen. Wir stellten zunächst fest, daß hauptsächlich 3 Bedingungen ausschlaggebend für eine solche Trennung sind: 1. Korngröße des Austauschers, 2. Filtriergeschwindigkeit beim Eluieren und 3. das Verhältnis der Belegung, die eluiert werden soll, zu der Gesamtkapazität des Austauschers. Und zwar sollten die Korngröße des Austauschers und die Filtriergeschwindigkeit möglichst klein gehalten werden, ebenso das Belegungsverhältnis, d. h. die Säule ist zweckmäßig nur zu einem kleinen Teil zu belegen. Die Trennung der Komponenten wird beim Durchgang der eluierten Kationen durch den unbelegten Teil der Säule erzielt. Daher ist dieser Teil möglichst groß zu halten.

Für die folgenden Versuche wurde eine Säule verwendet, die einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 1100 mm erhielt. Es konnte darin etwa die gleiche Menge Austauscher untergebracht werden wie in der schon früher beschriebenen Laboratoriumssäule. Diese Säule wurde nur zu $^1/_5$ belegt, so daß $^4/_5$ für den Trenneffekt zur Verfügung standen. In dem folgenden Versuch wurde daher mit 13 mval eines Gemisches Natrium : Kalium = 1 : 1 belegt. Als Eluiersäure wurde 0,1 n Salzsäure benutzt, die mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min die Säule passierte. In der ersten Versuchsreihe wurde die Korngröße des Wofatits (KS) variiert. Die analytische Beobachtung der erwarteten Trennwirkung wurde so vorgenommen, daß das Eluat in Portionen von 100 ml aufgefangen und daraus jeweils 25 ml alkalimetrisch titriert wurden. Denn das Auftreten von Alkali-Ionen im Eluat bedingt einen Rückgang der Wasserstoffionen um die äquivalente Menge, so daß

[1] E. R. Tompkins, J. X. Khym und W. E. Cohn, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2769 (1947). — F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow und N. R. Sleight, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2777 (1947). — J. A. Marinsky, L. E. Glendenin und C. D. Coryell, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2781 (1947). — E. H. Spedding und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2786 (1947). — D. H. Harris und E. R. Tompkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2792 (1947). — B. H. Ketelle und G. E. Boyd, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2800 (1947).

indirekt durch Bestimmung des H^+-Ionendefizits die jeweils eluierte Alkalimenge bestimmt werden kann.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe in graphischer Darstellung. Auf der Abszisse wurden die ml Eluat, auf der Ordinate die eluierten mval Alkali aufgetragen. Die gefundenen mval wurden der zuvor gefundenen Menge jedesmal zugeschlagen, so daß die Kurven das fortschreitende Eluieren des gesamten Alkalis wiedergeben. Bei dieser Art der Darstellung muß die Trennung beider Komponenten durch ein

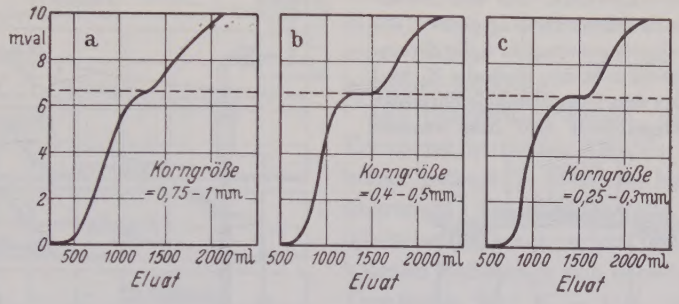


Abb. 1. Natrium-Kaliumtrennung durch Eluieren (Trennsäule).

waagerechtes Stück der Kurve angezeigt werden. Kurve *a* gibt den Versuch mit der Siebfraktion 0,75—1,00 mm wieder. Bei dem Punkt 6,5 der Ordinate, an dem das gesamte Natrium eluiert sein sollte, zeigt die Kurve lediglich einen Wendepunkt. Eine befriedigende Trennung ist also noch nicht erreicht. Die nächste untersuchte Siebfraktion von 0,4—0,5 mm ergab die Kurve *b*. Hier zeigt sich bereits eine gute Trennwirkung. Bei 6,5 mval läuft die Kurve waagerecht. Ein noch besseres Ergebnis wurde mit der Siebfraktion 0,25—0,3 mm erzielt: In Kurve *c* ist, das Auftreten des Natriums im Eluat von dem des Kaliums durch ein ausgeprägtes waagerechtes Kurvenstück getrennt. Die noch feinere Siebfraktion von 0,15—0,2 mm zeigte ebenfalls eine ausgezeichnete Trennung. Da jedoch hierbei nur eine Filtriergeschwindigkeit von etwa 3 ml/min möglich war, wurde die Kurve, als mit den übrigen nicht vergleichbar, nicht wiedergegeben. Für die weiteren Versuche wurde auf Grund des vorstehenden Befundes die Siebfraktion von 0,25—0,3 mm ausgewählt.

Nachdem der Beweis erbracht worden war, daß die Kationentrennung durch Eluieren einer gemischten Belegung grundsätzlich möglich ist, wurde zur Vereinfachung der analytischen Auswertung eine registrierende Versuchsanordnung entwickelt. Dabei wurde von der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit Gebrauch gemacht, die eintritt, sobald im Eluat ein Teil der leicht beweglichen Wasserstoffionen durch die weniger beweglichen Alkali-Ionen ersetzt wird.

Das für diesen Zweck gebaute Meßgerät[1] beruht auf dem üblichen Prinzip, daß ein Wechselstrom die Leitfähigkeitszelle durchfließt und dann zur Messung mittels eines Kupferoxyd-Gleichrichters gleichgerichtet wird. Die Temperaturkompensation geschieht durch den Einbau einer zweiten Leitfähigkeitszelle, die mit Bezugslösung (Eluiermittel) gefüllt ist. Etwa auftretende Temperaturschwankungen wirken auf beide Zellen in gleicher Weise. Durch die Art der Schaltung, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, wird so der Einfluß der Temperatur ausgeschaltet.

Dem Transformator T wird ein Wechselstrom von 24 V über eine Eisen-Wasserstofflampe (nicht eingezeichnet) zugeführt. Auf der Sekundärseite werden zwei gleiche Teilströme abgenommen. Der linke Stromkreis durchfließt der Meßzelle Z_1 und wird über den Doppelweggleichrichter G_1 gleichgerichtet und dem zweiten

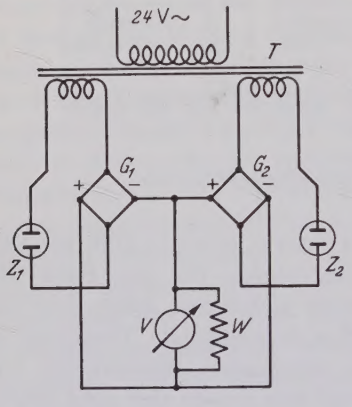


Abb. 2.

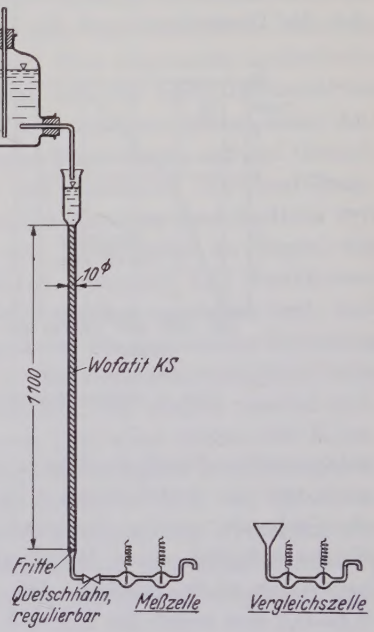


Abb. 3.

Abb. 2. Schaltskizze des Leitfähigkeitsmeßgerätes. T = Transformator, Z_1 = Meßzelle, Z_2 = Vergleichszelle, G_1 u. G_2 = Doppelweggleichrichter in GRAETZ-Schaltung, V = Millivoltschreiber, W = Widerstand.

Abb. 3. Trennsäule.

Stromkreis entgegengeschaltet, der die Vergleichszelle Z_2 durchfließt und von G_2 gleichgerichtet wird. Bei ungleichen Widerständen in beiden Stromkreisen wird vom Millivoltmeter V eine Spannung angezeigt, die auf Null zurückgeht, sobald in beiden Stromkreisen der gleiche Widerstand herrscht. Parallel zum Meßinstrument liegt zur Empfindlichkeitsregelung ein Widerstand W. Das Instrument ist ein registrierendes Millivoltmeter der Firma Hartmann & Braun (Punktschreiber).

In Abb. 3 ist die Versuchssäule mit den Leitfähigkeitszellen wiedergegeben:

Eine MARIOTTEsche Flasche enthält die Eluiersäure, die aus einer geeichten Capillare mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min in die obere Erweiterung der Säule eintropft. Zwischen Säule und Meßzelle befindet sich ein regelbarer Quetsch-

[1] Das Gerät wurde von Herrn Dr. EBBINGHAUS, Betriebskontrolle der Chemischen Werke Hüls, G. m. b. H., gebaut, dem auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen bestens gedankt sei.

hahn, durch den der Ablauf so eingestellt wird, daß sich ein konstanter Flüssigkeitsstand im erweiterten Teil der Säule bei einer angebrachten Marke ergibt. Nach kurzem Einregulieren läuft die Versuchsanordnung ohne weitere Wartung.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden die im folgenden wiedergegebenen Diagramme aufgenommen. In Abb. 4 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, in der unter den bereits mitgeteilten Bedingungen die Trennung Natrium von Kalium bei wechselnden Mengenverhältnissen durchgeführt wurde. Die Summe der Kationen wurde dabei mit 13 mval konstant gehalten.

Die Diagramme zeigen, daß die Trennung der beiden Alkalien um so besser gelingt, je mehr das Natrium überwiegt. Die Kaliumwelle rückt immer weiter nach rechts. Im umgekehrten Falle zeigt sich bereits beim Verhältnis Na : K = 1:9, daß die Trennung unter den gewählten

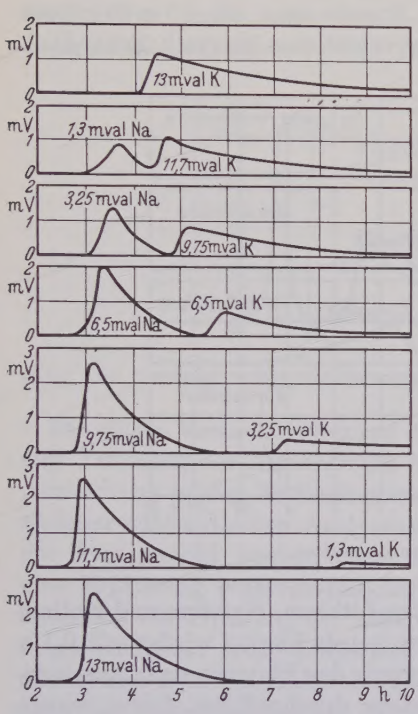


Abb. 4.

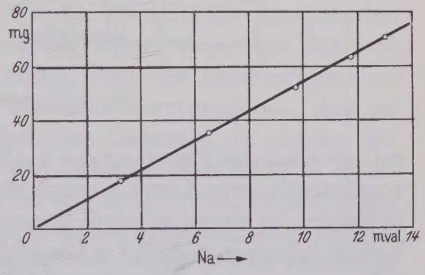


Abb. 5.

Abb. 4. Die Trennung Na-K (Wofatit KS). Geschwindigkeit = 5 ml/min. Eluiermittel = 0,1 n Salzsäure.

Abb. 5. Eichung der Trennsäule.

Bedingungen nicht mehr ganz quantitativ verläuft. Die Leitfähigkeitskurve erreicht zwischen beiden Maxima nicht mehr ganz die Nullinie.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde der Versuch einer quantitativen Auswertung der Natriummaxima unternommen. Die von den Kurven und der Abszisse eingeschlossenen Flächen sollten der Menge der herausgelösten Milliäquivalente proportional sein. Das Planimetrieren der Kurven wurde der Einfachheit halber so durchgeführt, daß sie auf Transparentpapier übertragen, die Flächen ausgeschnitten und auf der analytischen Waage ausgewogen wurden. Die Kurve Abb. 5

zeigt, daß die erwartete Proportionalität vorhanden ist. Die quantitative Auswertung solcher Diagramme ist demnach nach voraufgegangener Eichung möglich.

In nachstehender Abb. 6 sind noch einige weitere Diagramme wiedergegeben. Kurve *a* zeigt die gelungene Trennung von je 6,5 mval Lithium von Natrium. Die Versuchsbedingungen waren dabei die gleichen wie bei den Natrium-Kaliumtrennungen. Ersetzt man die 0,1 n Salzsäure zum Eluieren durch 0,05 n Salzsäure, so erhält man Kurve *b*. Schließlich

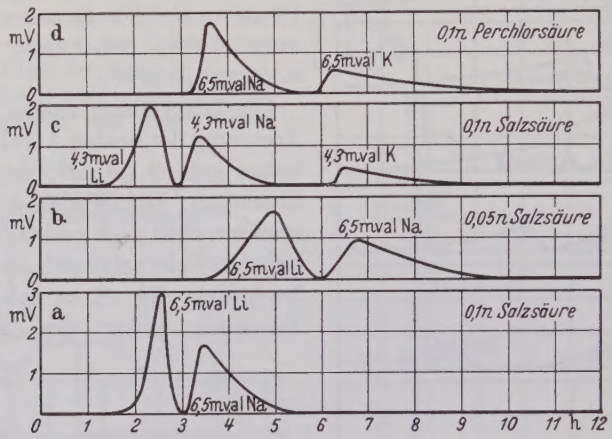


Abb. 6. Typische Trenndiagramme.

gelingt auch die Trennung der 3 Alkalien Lithium, Natrium und Kalium voneinander, wie Kurve *c* zeigt. Eluiert wurde hierbei wieder mit 0,1 n Salzsäure. In einem weiteren Versuch wurde das Eluieren einer Natrium-Kaliumbelegung mit 0,1 n Überchlorsäure durchgeführt. Dabei wurde angenommen, daß die bekannte Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats die Trennwirkung der Säule noch unterstütze. Tatsächlich ergibt sich aber ein Trenndiagramm (Kurve *d*), das sich in nichts von dem entsprechenden mit 0,1 n Salzsäure aufgenommenen (Abb. 4) unterscheidet. In der starken Verdünnung ist Kaliumperchlorat restlos löslich.

Ein weiterer Versuch galt der Trennung des Cadmiums von Zink. Nach der Affinitätsreihe sollte die Elution des Cadmiums ähnlich leicht erfolgen wie die des Lithiums, während sich das Zink noch später zeigen sollte als beispielsweise das Kalium. Der Versuch wurde in der beschriebenen Weise mit 0,1 n Salzsäure als Eluiermittel durchgeführt. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß Cadmium selbst nach 6 Std noch nicht im Eluat festgestellt werden konnte. Der Befund widersprach demnach der zuvor aufgestellten Affinitätsreihe. Da die Deutung der scheinbar geringen Affinität des Cadmiums aber, wie weiter oben

erläutert, auf die Fähigkeit dieses Elementes zur Bildung von Acidokomplexen zurückgeführt werden kann, konnte hieraus gefolgert werden, daß die Bildung von Acidokomplexen des Cadmiums an eine gewisse Salzsäurekonzentration der Lösung gebunden ist. Die Affinitätsreihe war, wie mitgeteilt, mit n Salzsäure ermittelt worden. Es wurde daher in einem weiteren Versuch die Konzentration der Salzsäure auf 0,5 n erhöht. Die damit aufgenommene Leitfähigkeitskurve (Abb. 7) zeigte dann tatsächlich die erwartete Trennung.

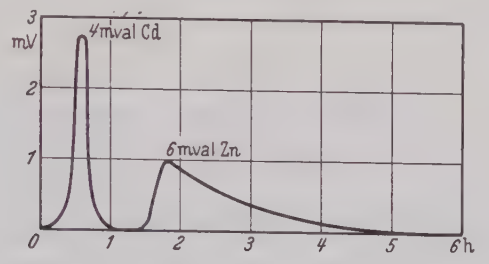


Abb. 7. Die Trennung Zn—Cd. Geschwindigkeit = 5 ml/min. Eluiermittel = 0,5 n Salzsäure.

Die obigen Versuche erbringen den Beweis, daß durch Ionenaustausch eine Trennung der Alkalimetalle möglich ist. Da auch die quantitative Auswertung solcher Trenndiagramme gelingt, kann diese neue Methode anderen automatischen Analysenverfahren, etwa der Polarographie an die Seite gestellt werden. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß sie eine Ergänzung polarographischer Methoden bedeutet, da hierbei bekanntlich die Trennung der Alkalien nicht gelingt. Nachteilig ist allerdings der relativ große Zeitbedarf. Unter den mitgeteilten Bedingungen dauert eine Natrium-Kaliumbestimmung bis zum restlosen Herauslösen auch des Kaliums immerhin rund 12—13 Std, wobei es sich allerdings fast ausschließlich um Wartezeit handelt. Es wird noch weiterer Entwicklungsarbeit bedürfen, diese Zeiten abzukürzen, etwa dadurch, daß man die Methode auf Mikromaßstab bringt, wobei sich dann auch die Eluierzeit reduzieren müßte.

Daß auch Trennungen von Schwermetallen auf diesem Wege möglich sind, zeigt das Diagramm der Cd/Zn-Trennung. Auf diesem Gebiet kann noch erwartet werden, daß die Anwendung von Säuren, die eher zur Bildung von Acidokomplexen befähigt sind als die Salzsäure — z. B. Oxalsäure — weitere interessante Möglichkeiten bieten wird.

Zusammenfassung.

Die unterschiedlichen Affinitäten der Kationen zu dem Austauscherharz Wofatit KS werden untersucht und relative Zahlen dafür angegeben. Die dabei festgestellten größeren Unterschiede zwischen Lithium,

Natrium und Kalium sowie zwischen Cadmium und Zink werden benutzt, um durch Eluieren derartiger gemischter Belegungen aus einer Austauschersäule mit verdünnter Säure diese Kationen voneinander zu trennen. Eine hierfür entwickelte Leitfähigkeitsmeßapparatur gestattet es, derartige Trenndiagramme registrierend aufzunehmen, die nach voraufgegangener Eichung einer quantitativen Auswertung zugänglich sind.

Herrn Dr. Krüger, dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums der Chemischen Werke Hüls, G. m. b. H., bin ich für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge, durch die die vorliegende Arbeit stark gefördert wurde, zu großem Dank verpflichtet.

Dr. R. Wickbold, Marl, Kr. Recklinghausen, Bitterfelder Str. 14.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Zur Kenntnis der beim Darren von Hafer auftretenden Bitterstoffe.

Von
H. Janecke und W. Diemair.

(Eingegangen am 13. Dezember 1950.)

In einer früheren Arbeit[1] wurde über die Ursache des Bitterwerdens von Hafererzeugnissen und deren Beeinflussung durch enzymatisch-chemische Reaktionen berichtet, sowie über die verschiedenen Arten der Bitterkeit. So konnte eine Veränderung des Haferfettes in Gegenwart von Metallspuren, Sauerstoff, Luft, Feuchtigkeit und Enzymen (Lipoxydase und Peroxydase) beobachtet werden, wobei die reaktionsbereiten, ungesättigten Fettsäuren, an denen das Haferöl sehr reich ist, besonderen Anteil nehmen. Man findet im Haferöl[2] Ölsäure 58,5%, Linolsäure $\alpha = 17{,}2\%$; $\beta = 13{,}9\%$, Palmitinsäure 10,4%. Dabei tritt ein ranziger Geschmack auf, der später bitter wird, eine Beobachtung, die auch mit der Hafersorte zusammenzuhängen scheint. So berichtet K. Gneist[3] darüber, daß Produkte aus Gelbhafer beim Lagern einen stärkeren bitteren Geschmack entwickeln. Ein unter ungünstigen Bedingungen geernteter Hafer soll schon beim Einbringen mehr oder weniger bitter werden, zum mindesten aber eine Neigung zum Bitterwerden beim Lagern zeigen. Das Ranzig- und Bitterwerden kann durch Darren zum Teil unterdrückt werden, was dafür spricht, daß Enzymstoffe an diesen Vorgängen beteiligt sind. M. Winckel[4] beobachtete, daß gewöhnlicher Hafer beim Aufbewahren in feuchter und warmer Luft nach 3 Wochen

bitter wurde; derselbe Hafer, 2 Std gedarrt, wurde erst nach 2 Monaten muffig und schwach bitter; bei entfetteten Produkten dagegen wurde keine Bitterkeit festgestellt. W. Diemair und K. Weiss[5] konnten ein Bitterwerden durch Veränderungen am Lecithin feststellen, eine auf oxydative Vorgänge an der Linolsäure zurückzuführende Erscheinung.

Neben diesem Bitterwerden, das auf der Veränderung von Fetten und deren Begleitstoffen beruht, beobachteten wir beim trockenen Erhitzen von Hafer auf etwa 70° C einen bitteren Geschmack, der von dem ranzig-bitteren sich unterscheidet. Während die ranzig-bitteren Geschmacksstoffe mit Petroläther entfernbar sind, bleibt der beim Darren entstehende Bitterstoff im Mehl zurück. Seine Intensität verändert sich beim Lagern nicht. Die Bildung des Bitterstoffes scheint zum Teil enzymatisch bedingt zu sein und es kann angenommen werden, daß die Enzymstoffe beim Erwärmen bis zur gewünschten Darrtemperatur vorübergehend eine Aktivierung erfahren. Es entstehen hierbei Spaltstücke aus der Stärke und dem Eiweißanteil, die miteinander in Reaktion treten können (Melanine, Melanoidine ?). K. Täufel und E. Lötzbeyer[6] erhielten aus Glucose und Glykokoll beim Erhitzen in wäßriger Lösung ebenfalls einen süß-sauren Stoff mit bitterem Nachgeschmack. Es ist auffallend, daß der bittere Geschmack immer nur dann auftritt, wenn ganze, unverletzte Haferkörner mit Wärme behandelt werden. Wird Haferschrot unter den gleichen Bedingungen behandelt, so wird kein bitterer Geschmack beobachtet. Bei Anwendung höherer Temperaturen dagegen (150° C) tritt ein reiner Dextringeschmack auf.

Eigene Versuche: Das bitter gewordene Hafermehl wird nach der Entfettung mit Petroläther mit Äthyl- oder Methylalkohol ausgezogen. Nach der Einengung des Extraktes bei 30° C unter Luftausschluß bis nahe zur Trockene wird der Rückstand mit trockenem Äther ausgeschüttelt. Dabei bleibt eine in Äther unlösliche, stark bitter schmeckende Substanz zurück, die mit Äther gewaschen und anschließend getrocknet wird. Die Substanz ist in warmem Wasser löslich und weist einen deutlichen schwach säuerlichen Bittergeschmack auf. Bei den Bitterstoffen handelt es sich offenbar um ein Produkt, das im wesentlichen aus Kohlenhydraten und Eiweißstoffen, bzw. deren Abbauprodukten entsteht. Es besitzt eine deutliche Reduktionskraft (besonders stark nach der Säurebehandlung) und ist stickstoffhaltig. Da die Biuretreaktion negativ ausfällt, kann angenommen werden, daß das Eiweiß bereits in abgebauter Form vorliegt.

Tabelle 1. *Stickstoffgehalt und Reduktionskraft des bitteren Stoffes gegenüber* Fehlingscher *Lösung*[7].

Probe	Wassergehalt g.i.H.	Stickstoffgehalt g.i.H.	Stickstoffsubstanz g.i.H.	Invertzucker g.i.H.	
				vor Invers.	nach Invers.
1	15,3	1,60	10,0	4,2	58,8
2	14,2	1,45	9,1	2,3	64,5

Wie bereits erwähnt, wurde der Hafer nach einer milden Temperaturbehandlung bitter. Diese Art der Herstellung ließ es möglich erscheinen, daß in dem Bitterstoff auch Verbindungen vorhanden sind, die bei der Glucose[8], nach der Destillation alkalischer Zuckerlösungen[9, 14] und bei im Autoklaven bei 122° C behandelter kondensierter Magermilch[15] beobachtet werden. Die Untersuchungen erstrecken sich daher auf eine Gruppe von Verbindungen, die in ihrem Aufbau untereinander verwandt sind und sich von Kohlenhydraten herleiten:

Acetol	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$
Methylglyoxal	$CH_3 \cdot CO \cdot CHO$
Acetoin (Acetylmethylcarbinol) .	$CH_3 \cdot CO \cdot (OH) \cdot CH \cdot CH_3$
Diacetyl	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$

Außerdem wurde auf Furfurol und Oxymethylfurfurol geprüft. Eine Polymerisation von Furfurol führt bei Gegenwart von Sauerstoff oder Peroxyden zu dunklen Verbindungen (A. Dunlop u. Mitarb.[16]). Mit Aminosäuren vermag Furfurol nach Angaben von C. Dowell und P. Menaue[17] huminartige Verbindungen einzugehen. Eine Beteiligung von Furfurol und Oxymethylfurfurol bei der Bildung von bitteren Stoffen wäre dabei auch durchaus denkbar.

Nach L. Sattler[18] kann man 2 Arten einer Melanoidinbildung annehmen. Bei niederen Temperaturen bilden sich 3 C-Bruchstücke (Acetol, Glucinsäure, Methylglyoxal), die polymerisieren und mit Aminosäuren Verbindungen eingehen können. Die Annahme, daß die Enzyme bei der langsamen Erwärmung aktiviert werden, deckt sich gut mit der Auffassung von L. Sattler. Die Bildung des Bitterstoffes kann als eine Melanoidinbildung unter milden Bedingungen aufgefaßt werden, bei der zunächst ein Abbau von Stärke- und der Eiweißmolekülen zu niederen Bausteinen mit Hilfe von Enzymen erfolgt. Die steigende Temperatur inaktiviert die Enzyme und führt zu einer weiteren Veränderung der Bruchstücke, zur Bildung von z. B. Acetol und Methylglyoxal.

Bei Anwendung höherer Temperaturen ist die Bildung von Oxymethylfurfurol zu erwarten, das mit Aminosäuren zu Melanoidinen zusammentritt.

Der auf diese beschriebene Weise erhältliche Bitterstoff wurde auf Diacetyl, Acetoin, Furfurol, Oxymethylfurfurol, Acetol und Methylglyoxal geprüft. Es wurde eine wäßrige Lösung des Bitterstoffes der Wasserdampfdestillation unterworfen und ursprüngliche Lösung und Destillat untersucht.

Diacetyl und Acetoin. Die Prüfung auf Diacetyl und Acetoin erfolgt nach H. Schmalfuss und H. Werner (vgl. W. Diemair und J. Kleber[19]). Man reichert durch nochmalige Destillation das Diacetyl an. Zur Ermittlung des Acetoins oxydiert man dieses vor der Destillation in einem anderen Ansatz mittels frisch bereiteter Eisen(III)-chloridlösung (50%)

zu Diacetyl und bestimmt dieses im Destillat. Hierzu fängt man 1 ml in einer Mischung von 0,05 ml einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (22,5%), 0,05 ml Nickelsulfatlösung (1,25 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 ml Wasser) und 0,1 ml 20%igem Ammoniak auf. Die im Reagensglas befindliche Lösung wird auf 0,15 ml eingedampft und schnell abgekühlt. Da keine Rotfärbung und kein roter Krystallniederschlag erhalten wurde, waren Diacetyl und Acetoin nicht vorhanden.

Furfurol und Oxymethylfurfurol. Die Prüfung auf Furfurol wurde mit dem Destillat und der wäßrigen Bitterstofflösung mit Anilin-Salzsäure durchgeführt. Rotfärbung hätte Furfurol angezeigt; Reaktion negativ. Ebenso verlief die Prüfung auf Oxymethylfurfurol negativ. Zum Nachweis wurde die von G. Bruhns[20] veränderte Fiehesche Reaktion herangezogen.

Methylglyoxal und Acetol. Der Nachweis von Methylglyoxal und Acetol war schwieriger. Die Jodoformprobe allein reicht nicht aus, um Methylglyoxal nachzuweisen. Bekanntlich wird die Liebensche Jodoformprobe von primären Alkoholen (außer Methylalkohol), von Aldehyden, Ketonen, Essigäther, Acetessigester, Milchsäure und anderen gegeben. Auf Grund des chemischen Aufbaues müßte Acetol gleichfalls eine positive Jodoformreaktion ergeben.

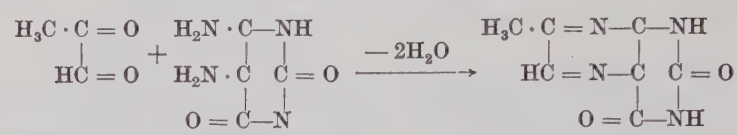
Bei der Untersuchung des Destillates bildete sich nach Zugabe von Jodlösung und so viel verdünnter Kalilauge, bis die Braunfärbung verschwunden war, eine weißliche Trübung, die sich nach eintägigem Stehenlassen krystallin absetzte und sich als Jodoform erwies. Geruch nach Jodoform deutlich.

Dieses Ergebnis sprach dafür, daß im Haferbitterstoff wahrscheinlich Methylglyoxal oder Acetol vorhanden ist. C. Enders und S. Sigurdsson[21] fanden bei der Untersuchung des Ablaufs und der Spezifität der Methylglyoxalreaktion nach N. Ariyama, daß dieser Methode eine gewisse Spezifität zugesprochen werden kann. N. Ariyama benutzt als Oxydationsmittel Arsen-Phosphorwolframsäure, bei dem W^{VI} zu W^{V} reduziert wird, was sich durch eine Blaufärbung der Lösung zu erkennen gibt. Diese Reaktion wird von vielen reduzierenden Substanzen gegeben (Cystein, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin u. a.). Durch Zugabe von Cyanid wird eine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht, die für Glyoxal bzw. Methylglyoxal charakteristisch zu sein scheint.

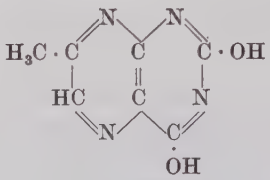
Bei der Prüfung der wäßrigen Lösung und des Destillates des Haferbitterstoffes trat eine Blaufärbung ein, die sich auf Zusatz von Cyanid, deutlich vertiefte. Acetol gibt nach Untersuchung von L. Sattler und F. Zerban[8] ebenfalls eine Blaufärbung, so daß durch diese Reaktion die Anwesenheit beider Substanzen, allein oder nebeneinander, wahrscheinlich gemacht wird. Ein Nachweis über das Phenylosazon oder 2,4-

Dinitrophenylosazon ist nicht möglich, da beide Stoffe das gleiche Osazon geben[8].

Durch R. Kuhn und H. Cook[22] wurde bekannt, daß bei der Einwirkung von Methylglyoxal auf 5,6-Diaminouracil ein Stoff entsteht, den R. Kuhn und H. Cook Methyllumazin benennen.



Methylglyoxal 5,6-Diaminouracil

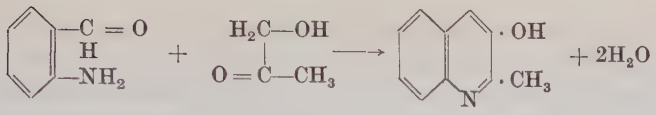


Methyllumazin

Nach W. Shareffkin[23] soll sich die Methylgruppe in der 7-Stellung befinden, während R. Kuhn ein Gemisch von 6- und 7-Methyllumazin annimmt. Das Methyllumazin hat die Eigenschaft, in größerer Konzentration schon bei Tageslicht bläulich zu fluorescieren. Unter der U.V.-Lampe ist diese Fluorescenz nach Angaben von L. Sattler und F. Zerban noch bei geringen Mengen deutlich zu beobachten. Nach eigenen Beobachtungen unterscheidet sich die Fluorescenz des Methyllumazins einwandfrei von der milchig-weißen, die das 5,6-Diaminouracil selbst in wäßriger Lösung hervorruft.

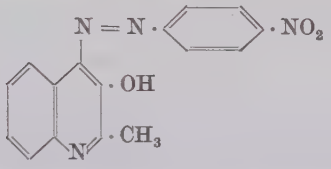
Die Untersuchung wurde sowohl mit dem Bitterstoff selbst als auch mit dem Destillat durchgeführt. Man versetzt die Untersuchungslösung mit 0,1 g 5,6-Diaminouracil, stellt mit Schwefelsäure auf $p_H = 1{,}5$ ein und dampft auf dem Wasserbad ein. Eine stärkere Anreicherung ist ungünstig, da noch vorhandene Bestandteile eine Dunkelfärbung verursachen. Mit Natronlauge wurde das Reaktionsgemisch auf $p_H = 9{,}5$ eingestellt und auf etwa 2°C abgekühlt. Unter der U.V.-Lampe fluoresciert die Lösung auffallend, so daß eine Eigenfluorescenz von 5,6-Diaminouracil ausgeschlossen ist. Nach Angaben von L. Sattler und F. Zerban[8] reagiert Acetol mit 5,6-Diaminouracil nicht. Die Anwesenheit von *Methylglyoxal* im Haferbitterstoff kann somit als sicher angenommen werden.

Der spezifische Nachweis auf Acetol wurde mit o-Aminobenzaldehyd geführt. Durch Kondensation von Acetol mit o-Aminobenzaldehyd entsteht 3-Oxychinaldin.

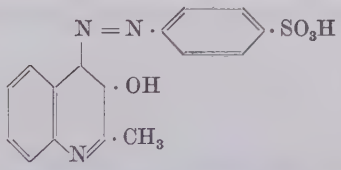


o-Aminobenzaldehyd Acetol 3-Oxychinaldin

Zur Abtrennung des Bitterstoffes von den wasserlöslichen Begleitstoffen wird seine wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Da Acetol in beiden Lösungsmitteln löslich ist, ist eine quantitative Aufnahme des Acetols in Äther nicht möglich. Der Ätherextrakt, der durch mehrmaliges Ausziehen gewonnen wird, wird auf dem Wasserbad eingeengt und mit o-Aminobenzaldehyd in alkoholischer Lösung versetzt, mit Kalilauge schwach alkalisiert und solange erwärmt, bis der Alkohol verdunstet ist, hierauf mit Salzsäure angesäuert und anschließend mit Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das 3-Oxychinaldin läßt sich mit Äther herauslösen. Es leuchtet unter der U.V.-Lampe leuchtend blau auf. Aus dem Äther ließen sich durch Verdunsten kleine weiße Nadeln gewinnen mit einem Schmelzpunkt von 261° C (unkorr.). Nach L. Sattler und F. Zerban[8] läßt sich das gebildete 3-Oxychinaldin auch noch colorimetrisch nachweisen. 3-Oxychinaldin vermag Azofarbstoffe zu bilden; mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht ein Farbstoff, der in alkalischer Lösung intensiv rot gefärbt ist, und dem wahrscheinlich folgendes Formelbild zugesprochen werden kann.



Bei der Zugabe von diazotiertem p-Nitroanilin zu 3-Oxychinaldin wird wahrscheinlich ein Farbstoff folgender Struktur erhalten.



Er ist in saurer Lösung goldgelb, in alkalischer geht die Farbe in purpurrot über; o-Aminobenzaldehyd gibt mit diazotiertem p-Nitroanilin keine Färbung.

Mit der wäßrigen Lösung des Bitterstoffes werden nach Bildung von 3-Oxychinaldin die Farbreaktionen angestellt, die beide positiv ausfallen.

Die Anwesenheit von *Acetol* kann somit durch Bildung von 3-Oxychinaldin, durch Bestimmung seines Schmelzpunktes und durch Überführung in 2 Farbstoffe bewiesen werden.

Zusammenfassung.

Die vorliegenden Untersuchungen haben ergeben, daß im Haferbitterstoff *Acetol* mit Hilfe von o-Aminobenzaldehyd durch Überführung in 3-Oxychinaldin und *Methylglyoxal* mit 5,6-Diaminouracil durch Umwandlung im Methyllumazin nachgewiesen werden können. *Diacetyl*, *Acetoin* und *Furfurol* bzw. *Oxymethylfurfurol* waren nicht nachweisbar. Es kann angenommen werden, daß es sich bei dem Haferbitterstoff um einen melanoidin-ähnlichen Stoff handelt, der schon bei niedrigen Temperaturen entsteht. Hiermit wäre auch die Abwesenheit von Oxymethylfurfurol zu erklären.

Literatur.

[1] Diemair, W., u. H. Janecke: Anales de Bromatologia, Madrid (im Druck). — [2] Amberger, K., u. E. Wheeler-Hill: Z. Unters. Lebensm. **54**, 417 (1927). — [3] Gneist, K.: Z. ges. Getreidewes. **20**, 49 (1933). — [4] Winckel, M.: Der Hafer in seiner Bedeutung für die Volksernährung und Volksgesundheit, Berlin 1920. — [5] Diemair, W., u. K. Weiss: Biochem. Z. **302**, 173 (1939). — [6] Täufel, K., u. E. Lötzbeyer: Dtsch. Lebensm.-Rundschau **5/6**, 17 (1944). — [7] Idstein, J.: Diss. Universität Frankfurt a. M. 1950. — [8] Sattler, L., u. F. Zerban: Ind. Eng. Chem. **41**, 1401 (1949). — [9] Täufel, K.: Diese Z. **129**, 364 (1929). — [10] Enders, C., u. S. Sigurdsson: Biochem. Z. **318**, 44 (1948). — [11] Baudisch, O., u. H. Deuel: J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1581, 1585 (1922). — [12] Fischler, F.: Z. physiol. Chem. **157**, 1 (1926). — [13] Fischler, F.: Z. physiol. Chem. **165**, 53 (1927). — [14] Fischler, F., H. Hauss, K. Täufel: Biochem. Z. **265**, 1818 (1933). — [15] Keeney, D., St. Patton u. D. Josephson: J. Dairy Science **33**, 526 (1950). — [16] Dunlop, A., P. Stout u. S. Swandish: Ind. Eng. Chem. **38**, 705 (1946). — [17] Dowell, C., u. P. Menaue: J. of biol. Chem. **40**, 13 (1919). — [18] Sattler, L.: Science **108**, 207 (1948). — [19] Schmalfuss, H., u. H. Werner: Fette und Seifen **44**, 509 (1937); vgl. diese Z. **119**, 437 (1940); Diemair, W., u. J. Kleber: Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **5**, 385 (1941). — [20] Bruhns, G.: Zbl. Zuckerind. **29**, 834 (1920/21); vgl. diese Z. **75**, 140 (1928). — [21] Enders, C., u. L. Sigurdsson: Biochem. Z. **317**, 26 (1944). — [22] Kuhn, R., u. H. Cook: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 761 (1937). — [23] Shareffkin, D.: zit. nach L. Sattler, u. F. Zerban[8].

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt/M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof.

Über eine Fehlermöglichkeit beim Kjeldahlaufschluß mit Perchlorsäure.

Von

Fritz Neumann.

(Eingegangen am 5. März 1951.)

Vor einiger Zeit hat A. Mallol[1] und neuerdings F. J. Koch[2] über eine außerordentliche Beschleunigung des Kjeldahl-Aufschlusses durch Oxydation der organischen Substanz mit Perchlorsäure berichtet. Diese

Angaben wurden in unserem Laboratorium nachgeprüft und bestätigt. Allerdings hat sich dabei eine Fehlermöglichkeit gezeigt, von der in den angeführten Veröffentlichungen nichts erwähnt wird und worüber hier Näheres mitgeteilt werden soll.

Richtige Stickstoffwerte erhält man nur dann, wenn man selbst den kleinsten Perchlorsäureüberschuß vermeidet. Andernfalls treten Stickstoffverluste auf infolge Zersetzung von Ammoniumperchlorat[3] nach der Gleichung:

$$2\,NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 2\,O_2 + 4\,H_2O + 2 \cdot 38\,Cal.$$

Der Zerfall wird lebhaft oberhalb 200°. Beim KJELDAHL-Aufschluß (siedende Schwefelsäure) liegt aber die Temperatur sogar über 300°. Man muß daher gegen Ende des Aufschlusses die Perchlorsäure besonders vorsichtig zugeben und nach jedem Tropfen darauf achten, ob die Schwefelsäure noch deutlich heller wird. Wenn nicht, so darf man keine Perchlorsäure mehr zusetzen. Solange nämlich noch organische Bestandteile vorhanden sind, wird die Perchlorsäure im allgemeinen restlos zu ihrer Oxydation verbraucht. Schon ein einziger Tropfen Überschuß bewirkt einen merklichen Stickstoffverlust. Das Ende ist noch verhältnismäßig leicht zu erkennen bei reinen Substanzen, die keine farbige Salze bildenden Schwermetalle enthalten, schwierig dagegen, wenn z. B. Eisen eine bleibende Gelbfärbung verursacht. Die Ergebnisse von Stickstoffbestimmungen nach dem Aufschließen mit und ohne Perchlorsäure (65%ig) sind in Tabelle 1 (S. 418) wiedergegeben.

Je nach dem Stickstoffgehalt wurden 0,2—1,0 g Substanz eingewogen und mit 10—15 ml konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden bis zum Hellwerden eben ausreichende Perchlorsäuremengen angewendet. In den Vergleichsaufschlüssen ohne Perchlorsäure kamen auf 10 ml Schwefelsäure noch 3 g Kaliumsulfat und 0,3 g Quecksilber(I)-sulfat als Katalysator.

Soweit es sich um einheitliche chemische Verbindungen mit berechenbarem Stickstoffgehalt handelte, fand man nach dem Aufschließen mit Perchlorsäure teils sehr gute Werte, wie z. B. beim Glykokoll, Leucin und Methionin, teils aber auch trotz aller Vorsicht fehlerhaft niedrige Zahlen, nämlich beim Alanin, Cystin und Diphenylamin. Bemerkenswert waren weitere Versuche mit Methionin, wo tropfenweise steigender Perchlorsäureüberschuß nach dem Farbloswerden zu wachsenden Stickstoffverlusten führte. Bei den Naturprodukten und den Sulfitablaugen ergaben sich mit Perchlorsäure fast durchweg gute Werte. Aber auch hier trat die Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittelüberschuß deutlich hervor.

Um zu prüfen, ob die Stickstoffverluste tatsächlich auf dem Zerfall von in kleiner Menge gebildetem Ammoniumperchlorat beruhen, wurde

Tabelle 1. Kjeldahl-*Aufschluß verschiedener Substanzen mit und ohne Zusatz von Perchlorsäure.*

Substanz	Stickstoffgehalt % N		
	berechnet	gefunden mit Perchlorsäure	gefunden ohne Perchlorsäure
Glykokoll	18,67	18,75	18,66
Alanin	15,73	15,33	15,72
Leucin	10,69	10,72	10,69
Cystin	11,67	11,28	11,68
Methionin	9,39	9,34	9,37
„	+ 1 Tropfen $HClO_4$-Überschuß	9,20	
„	+ 2 „ „ „	9,00	
„	+ 4 „ „ „	8,68	
Diphenylamin	8,28	7,82	8,29
Casein	—	12,05	11,82
„	+ 0,5 ml $HClO_4$-Überschuß	11,25	
Süßlupinenmehl	—	8,70	8,61
„	+ 0,5 ml $HClO_4$-Überschuß	5,95	
Kleie	—	2,46	2,51
„	+ 0,5 ml $HClO_4$-Überschuß	2,09	
Weizenmehl (Type 1050)	—	1,63	1,70
„	+ 0,5 ml $HClO_4$-Überschuß	1,50	
Trockenhefe I	—	8,02	8,02
„	+ 2 Tropfen $HClO_4$-Überschuß	7,84	
Trockenhefe II	—	7,15	7,08
„	+ 0,5 ml $HClO_4$-Überschuß	6,60	
Buchenholzsulfitablauge (Rohlauge)	—	mg N/l 230	mg N/l 232
Buchenholzsulfitablauge mit Harnstoffzusatz	—	1378 / 1386	1392

aus kristallisiertem NH_4ClO_4 das Ammoniak einmal unmittelbar mit Natronlauge überdestilliert, ein anderes Mal aber wurde das Salz vorher mit Schwefelsäure (0,3 g/10 ml) 15 min gekocht:

	Ammoniumperchlorat, % N
Berechnet	11,92
Unmittelbar mit Natronlauge destilliert	11,88
Nach Kochen in H_2SO_4 mit Natronlauge destilliert	11,12

In der mengenmäßig überwiegenden Schwefelsäure setzt sich NH_4ClO_4 größtenteils zu Ammonimsulfat und freier Perchlorsäure um, ein kleiner Teil aber bleibt und zerfällt beim Erhitzen.

Um die Prüfbedingungen noch näher den Verhältnissen beim Aufschluß anzugleichen, wurde Ammoniumsulfat in Schwefelsäure gekocht (0,2 g/10 ml) und die Flüssigkeit tropfenweise mit Perchlorsäure versetzt. Wie dabei die Stickstoffwerte abnahmen, zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. *Stickstoffverlust durch Perchlorsäurezusatz beim Kochen von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure.*

	Ammoniumsulfat, % N
Berechnet	21,2
Unmittelbar mit NaOH destilliert	21,2
15 min mit H_2SO_4 gekocht ohne $HClO_4$	21,2
„ + 1 Tropfen „	20,7
„ + 2 „ „ nacheinander	20,4
„ + 4 „ „ „	19,4
„ + 8 „ „ „	17,9
„ + 8 „ „ auf einmal	19,0

1 Tropfen der 65%igen Perchlorsäure wog 0,046 g und enthielt 0,03 g $HClO_4$ (100%ig).

Gibt man mehrere Tropfen Perchlorsäure(-Überschuß) nicht in Abständen nacheinander in die siedende Lösung, sondern auf einmal in die kalte Lösung und erhitzt dann, so geht weniger Stickstoff verloren, weil gegen vorher ein größerer Anteil der Perchlorsäure als solche und nicht über NH_4ClO_4 zerfällt (vgl. letzte Zeile in Tab. 2). Hieraus erklärt es sich, weshalb beim Versuch mit kryst. Ammoniumperchlorat verhältnismäßig weniger Ammoniak zerstört wurde als beim Ammonsulfat mit 8 Tropfen Perchlorsäure nacheinander (0,3 g NH_4ClO_4 und 8 Tropfen 65%ige Perchlorsäure enthalten etwa gleich viel $HClO_4$).

Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, erkauft man die Verkürzung der Aufschlußdauer mit der Gefahr von Stickstoffverlusten. Sicherheitshalber wird man daher in jedem Laboratorium erst prüfen, ob sich der Perchlorsäureaufschluß auf die üblicherweise dort untersuchten Substanzen fehlerfrei anwenden läßt.

Literatur.

[1] Mallol, A.: Farm. nueva (Madrid) **11**, Nr. 108, 7—17 (1946). — Referat in Chem. Abstr. **43**, 59 (1949). — [2] Koch, F. J.: diese Z. **131**, 426 (1950). — [3] Hofmann, K. A., u. U. R.: Anorg. Chem., 9. Aufl., S. 206. Braunschweig 1941.

Dr. F. Neumann, Zellstoff-Fabrik Waldhof, Forschungslabor., Mannheim-Waldhof.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol.

(II. Mitteilung.)

Von

Angelo Castiglioni.

(Eingegangen am 7. März 1951.)

Im Laufe einiger Untersuchungen über die analytische Anwendung von m-Dinitrobenzol[1] beobachtete ich, daß außer anderen Ketonen auch Cyclohexanon mit diesem Reagens eine charakteristische Farbreaktion gibt, nämlich eine intensive Violettfärbung in alkalisch-alkoholischer Lösung. Es schien möglich, dieses Verhalten zum Nachweis und

eventuell zur Bestimmung des Cyclohexanons in Gegenwart von Cyclohexanol zu benutzen, mit dem vermischt es auch in der Praxis als Lösungsmittel Verwendung findet. Leider zeigten aber die Versuche, daß auch alkoholische Lösungen von reinem Cyclohexanol violette Färbungen geben, die den von Cyclohexanon gelieferten ähnlich sind, wenn sie auch bei gleicher Konzentration des Alkohols und des Ketons nicht so intensiv sind wie diese.

Nach C. A. Lobry de Bruyn[2] und Wyler[3] wirkt Natrium-Äthylat auf m-Dinitrobenzol unter Bildung eines Stickstoffderivates ein[4]. Ich nahm an, daß es sich bei der in Rede stehenden Reaktion zwischen m-Dinitrobenzol und Cyclohexanol um eine ähnliche Umsetzung handle. Demnach sollten auch andere alkalische Alkoholate mit m-Dinitrobenzol entsprechend reagieren.

Zur Prüfung dieser Annahme untersuchte ich die Färbungen, die das m-Dinitrobenzol in Gegenwart von Natriumhydroxyd mit folgenden Alkoholen erzeugt: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Iso-Butyl-, primärem Isoamyl-, tertiärem Amyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, Diaceton- und Allyl-Alkohol, sowie Cyclohexanol. Die untersuchten Alkoholmuster waren praktisch frei von Aldehyden und Methylketonen, denn die Prüfung auf diese Stoffe mit Bisulfit nach der von F. Feigl[5] beschriebenen empfindlichen Methode fiel negativ aus.

Im Anschluß an die Versuche mit m-Dinitrobenzol untersuchte ich auch das Verhalten der Alkohole gegenüber 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol. Die Versuche wurden ausgeführt, indem man 2 ml des zu untersuchenden Alkohols mit 1 ml wäßriger 10%iger Natronlauge und 1 ml einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von m-Dinitrobenzol, bzw. 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol in 95%igem Äthylalkohol versetzte. Die Färbungen wurden sofort nach Mischung der Reagenzien und nach 15 min des Abstehens beobachtet.

In Tabelle 1 sind die erzielten Resultate wiedergegeben.

Ich muß darauf aufmerksam machen, daß die angegebenen Färbungen nur auftreten, wenn man die oben angegebene Arbeitsweise, besonders in bezug auf die Mengenverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Substanzen einhält. Bei Abänderung dieser Verhältnisse ändern die Färbungen ihre Intensität und können auch gar nicht oder in geringem Maße auftreten. Im allgemeinen vermindert sich bei Verringerung der verwendeten Alkoholmenge die Intensität der Färbung, und wenn die Alkohole in äthylalkoholischer Lösung verwendet werden, so nehmen die Farben bräunliche Tönungen an.

Wenn die Prüfung in speziellen Lösungsmitteln ausgeführt wird, können sich die Farben ändern. So erhält man z. B. bei Diaceton-Alkohol in Dioxanlösung zuerst eine gelbe, dann eine rotbraune Färbung

Tabelle 1.

Untersuchter Alkohol	Beobachtete Färbung	
	sofort	nach 15 min
Reaktionen mit m-Dinitrobenzol.		
Methyl-	leicht rosa	gelblich
Äthyl-	rosa m. Stich ins Braune	gelblich
n-Propyl-	leicht rosa	violettrot
Isopropyl-	violettrosa	violett
n-Butyl-	violettrosa	braun
Isobutyl-	violett	intensiv violett
Prim. Isoamyl-	rosa	intensiv rosa
Tert. Amyl-	violett	intensiv violett
n-Heptyl-	rosa	leicht violett
n-Octyl-	rosa	leicht violett
n-Nonyl-	leicht braun	rosa
Diaceton-	violett	braun
Allyl-	rosa	braun
Cyclohexanol	violett	intensiv violett
Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol.		
Methyl-	gelb m. Stich ins Orange	gelb m. Stich ins Braune
Äthyl-	strohgelb	intensiv gelb
n-Propyl-	gelb m. Stich ins Orange	gelb
Iso-Propyl-	leicht orange	braungelb
n-Butyl-	leicht violett	braunrot
Isobutyl-	leicht violett	braun
Prim. Isoamyl-	braungelb	braun
Tert. Amyl-	leicht violett	kirschrot
n-Heptyl	gelb	braungelb
n-Octyl	gelb m. Stich ins Orange	braungelb
n-Nonyl-	rosa	Orange
Diaceton-	intensiv violett	intensiv rötlich braun
Allyl-	gelb	braungelb
Cyclohexanol	intensiv violett	intensiv braunrot

mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, oder eine zuerst violette, dann rotbraune Färbung mit m-Dinitrobenzol. Unter denselben Bedingungen geben der tertiäre Amylalkohol und der Isobutylalkohol mit m-Dinitrobenzol eine leicht violette und mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol eine gelbe Färbung. Wenn man Cyclohexanol in Dioxan löst, beobachtet man mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol zuerst eine Orange- und dann eine Rosafärbung, während mit m-Dinitrobenzol gleich von Anfang an eine violette Färbung erscheint. Bei Cyclohexanon in Dioxanlösung erhält man sowohl mit m-Dinitrobenzol als auch mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, sofort eine intensiv violette Färbung.

Auch die verwendete Menge von Natriumhydroxyd beeinflußt die Intensität der auftretenden Färbung, die im allgemeinen mit Abnehmen der Natriumhydroxydmenge schwächer wird.

Wegen dieses großen Einflusses der Versuchsbedingungen auf die erhaltene Farbe wird es nur in besonderen Fällen möglich sein, die Reaktion zum Nachweis der Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Alkoholen zu verwenden.

Im Falle der Untersuchung des Cyclohexanons in Gegenwart von Cyclohexanol muß der cyclische Alkohol aber zunächst entfernt werden. Dies gelingt, indem man den Alkohol durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in das Xanthogenderivat umwandelt. Bei Ausführung der folgenden Reaktion ist dann die Menge der 10%igen Natronlauge auf 4 Tropfen herabzusetzen. Bei Einhaltung der weiter unten angegebenen Arbeitsweise und Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel für die zu analysierende Flüssigkeit erscheint in Gegenwart von Cyclohexanon innerhalb weniger Minuten eine orangerötliche oder violette Färbung, je nach der Menge des vorhandenen Cyclohexanons. Bei alleiniger Gegenwart von Cyclohexanol behält die Flüssigkeit längere Zeit eine citronengelbe Färbung. Wenn man unter den gleichen Bedingungen Äthylalkohol als Lösungsmittel verwendet, erscheint in Gegenwart von Cyclohexanon erst nach mehrstündigem Stehen eine braune Färbung, während bei alleiniger Gegenwart von Cyclohexanol die citronengelbe Färbung weiter bestehen bleibt.

Man kann also wie folgt verfahren: 3 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in 2 ml Dioxan gelöst und 4 Tropfen Schwefelkohlenstoff sowie 4 Tropfen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxyd hinzugegeben. Dann erhitzt man unter Umrühren zum Sieden und läßt ungefähr eine Viertelstunde lang abstehen. Danach setzt man 1 ml einer bei Zimmertemperatur gesättigten alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol hinzu und beobachtet, ob in 2—3 min eine orange, rosa oder violette Färbung erscheint, was die Gegenwart von Cyclohexanon in Mischung mit Cyclohexanol anzeigt.

Die Probe fällt jedoch nur dann positiv aus, wenn mindestens 3% Cyclohexanon im Cyclohexanol vorhanden sind. Eine Vergleichsprobe mit reinem Cyclohexanol ist auf jeden Fall in derselben Weise vorzunehmen.

Literatur.

[1] Castiglioni, A.: diese Z. **131**, 113 (1950). — [2] Lobry de Bruyn, C. A.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) **13**, 101 (1894); **23**, 29 (1904); vgl. diese Z. **43**, 315 (1904). — [3] Wyler: Helvet. chim. Acta **15**, 23 (1932). — [4] Grignard, V.: Traité générale de Chimie organique **IV**, 246. Masson & C. Paris 1936. — [5] Feigl, F.: Qualitative Analysis by Spot Tests, S. 333. Elsevier Publishing Co. 1947.

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Kurze Mitteilung.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien in Sulfaten und Fluoriden.

Von
HELMUT HARTMANN und CLAUS BEERMANN.

(Eingegangen am 15. Mai 1951.)

Die Sulfate und Fluoride von Ca, Sr und Ba färben wegen ihrer Schwerflüchtigkeit die Flamme des Bunsenbrenners nicht und sind unter diesen Bedingungen demgemäß spektralanalytisch nicht zu erfassen. Ihr Nachweis gelingt jedoch unmittelbar, also ohne vorherige Überführung in die Chloride, wenn man sie am Platindraht in die Flamme eines mit Sauerstoffzufuhr brennenden Leuchtgasgebläses einbringt. Da dieses nicht immer zur Verfügung steht und auch der Platindraht leicht Schaden nimmt, hat das Verfahren keine praktische Bedeutung. Man kommt aber mit einem normalen Bunsenbrenner aus, wenn man die Substanz vor dem Einbringen in die Flamme mit einem leicht O_2 abgebenden Stoff, z. B. $KClO_3$ oder $KClO_4$ zusammenschmilzt oder -mischt.

Der vom $KClO_3$ in der Flamme abgegebene O_2 erhöht kurzzeitig deren Temperatur so weit, daß die Spektren der Erdalkalien (außer Mg) deutlich sichtbar werden.

Die Probe läßt sich gut an einem Magnesiastäbchen ausführen.

Prof. Dr.-Ing. H. HARTMANN, Braunschweig, Pockelsstraße 4.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Chromatographische Analyse. *Die Frage der frontalen Zonenschärfe in der Chromatographie* und einiger sie bedingenden Faktoren wird von B. DRAKE[1] einer ausführlichen und kritischen Untersuchung unterzogen, die in ihren Ergebnissen bemerkenswerte Gesichtspunkte für praktische Verbesserungen der chromatographischen Arbeitsweise bietet.

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 452 (1949).

Nach einleitender Präzisierung und Definition der vorkommenden Fundamentalbegriffe beleuchtet der Verfasser als Hauptfaktoren der Zonenschärfe (diese stets im Sinne der *vorderen* Zonenbegrenzung verstanden) die sich überlagernden Geschwindigkeiten a) der Adsorption, b) der Desorption und der Diffusion und c) des Durchflusses der Lösung durch die Röhre. Die Größenordnung von *Adsorptionsgeschwindigkeiten* wird am Verhalten der vier Modellstoffe Salzsäure, Essigsäure, Citronensäure und Ephedrin gegen Kohle „Carboraffin, gereinigt" als Adsorbens gemessen, und zwar mittels eines (im Original näher beschriebenen) Leitfähigkeitsverfahrens. Zur Einstellung der offenbaren Adsorptions-Endwerte waren 3—10 min (bei Ephedrin allerdings nur 1 min) erforderlich, wobei die ersten zwei Drittel des Adsorptivs bereits in 20 sec gebunden waren. (Hier wäre der Einfluß anderer Adsorbentien, ebenso der von anderen adsorbierten Stoffen von Interesse; R. Kl.) Die genannten Meßwerte konnten selbstredend nicht an der „Säule" selbst mit ihrem komplexen Erscheinungsbild ermittelt werden; sie wurden vielmehr im gewöhnlichen Kolben durch Rühren des Adsorbens mit der Flüssigkeit gewonnen[1]. Aus den Befunden wird geschlossen, daß diese Adsorptionsvorgänge in 2 Stufen erfolgen: 1. der eigentlichen Adsorption und 2. einer Diffusion bzw. Konvektion durch die Mikroporen des Adsorbens hindurch. Eine *genaue* Übertragung der Verhältnisse im Rührgefäß auf die einer Säule erscheint dem Verfasser zwar grundsätzlich nicht zulässig; ebensowenig Berechnungen über Zusammenhänge zwischen Adsorptionsgeschwindigkeit, Strömungsgeschwindigkeit und frontaler Verschiebung. Immerhin kann nach allem eine Frontentwicklung nicht vor Ablauf einiger Minuten erwartet werden. — Weniger genau als die Geschwindigkeiten der Adsorption wurden die der *Desorption* studiert, doch scheint es sich hier um Werte ähnlicher Größenordnung zu handeln. — Die *Diffusionschwingesdigkeiten* endlich sind ganz gering. Sie lassen sich im Prinzip durch den Verschiebungseffekt direkt messen, doch kann es eine bis mehrere Stunden, auf Kohle noch länger, dauern, ehe ein Effekt erkennbar wird. Hinsichtlich der Diffusion kann also die Strömungsgeschwindigkeit noch ganz erheblich reduziert werden, ohne daß eine Verfälschung der Werte zu befürchten ist.

Mathematische Gleichungen chromatographischer Vorgänge, wie schon wiederholt aufgestellt, basieren entweder auf der Annahme eines *sofortigen* oder eines *nicht erreichten* Gleichgewichts. Die letztere Annahme ist als die richtigere anzusehen, da es sich hier um nicht momentan verlaufende Vorgänge handelt. Dies gilt besonders für feinporige Adsorbentien von hoher Adsorptionskapazität. Bezüglich der Formeln und ihrer Literaturstellen wird auf E. Ekedahl und L. G. Sillén[2] verwiesen. Schon einfache Überlegungen führen zu dem Schluß, daß optimale Zonenschärfe in einem Gebiet zwischen *hoher Strömungsgeschwindigkeit ohne Gleichgewicht* und *langsamer Strömung mit bereits merklicher Diffusion* zu erwarten ist. Es werden Durchlaufzeiten von einem Tag (!) oder sogar noch länger (statt etwa 1 Std) empfohlen. Von großer Wichtigkeit ist es, die Geschwindigkeit des Durchflusses *konstant* zu halten und besonders den Durchlauf nicht zu unterbrechen. Schon die allmähliche Verlangsamung infolge Verquellung u. ä. erweist sich als schädlich. Ein Gleiches gilt für plötzliche Änderungen eines angelegten Über- oder Unterdruckes.

Die durch Formeln vorausgesagte Zonenschärfe fand Verfasser übrigens im Versuch selten bestätigt. Es wird sogar bezweifelt, daß sich theoretische Voraussagen dieser Art überhaupt ganz exakt nachprüfen lassen, da die unvermeidlichen Störungsquellen und technischen Unzulänglichkeiten — zum mindesten bei den

[1] Ein namhafter Einfluß der Rührgeschwindigkeit wurde, im Gegensatz zu anderen Autoren, nicht festgestellt.

[2] Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 25 A, No. 4. (1947)

üblichen Durchflußzeiten — die eigentlichen Effekte merklich übersteigen. Der Zonenverlauf im Inneren der Säule, über den der Verfasser durch sorgsames Abtragen der Füllung Aufschluß zu gewinnen sucht, wird als „ziemlich enttäuschend" bezeichnet.

Bemerkenswert sind noch die folgenden Feststellungen: Wird der in einer bestimmten Weise mathematisch definierte Grad der Unebenheit (U) der Zonenfront gegen deren Gesamtdistanz vom Kopfpunkt der Säule aufgetragen, und zwar nur relativ *in Vielfachen des Säulendurchmessers* ausgedrückt, so ergibt sich bei Einhaltung der experimentell erforderlichen Kautelen eine glatte funktionelle Abhängigkeit paraboloider Form zwischen U und der zurückgelegten Säulenlänge L derart, daß mit wachsendem L U eine starke Abnahme erfährt und sich endlich dem Wert 0 nähert (Abb. 1). Die absolute Stärke der Säule ist auf diese Abhängigkeit ohne Einfluß; Durchmesser von 1, 2, 8, 10 und 16 mm führen praktisch zu ein und derselben, in der Abb. gezeigten Kurve. Hinsichtlich der Güte der Zonenschärfe und Zonentrennung sind hiernach Säulen von großer relativer Länge und dementsprechender Enge (z. B. Länge = 100fachem Durchmesser) besser als kurze, breite Filter. Die beim Gebrauch enger Rohre bekanntermaßen auftretenden Schwierigkeiten werden erörtert; zur Füllung solcher Rohre wird das nasse Verfahren (Einbringen einer Suspension) unter intensivem Rütteln, und zwar unter Zuhilfenahme eines Massage-Vibrationsgerätes, empfohlen. — Säulen *nicht-zylindrischer* Form bieten gegenüber solchen von normaler Zylinderform keine Vorteile, bisweilen sogar Nachteile. Weitere Beobachtungen und Ratschläge werden über Komplikationen mitgeteilt, die, auf dem POISEUILLE-Prinzip basierend, bei angeschlossenen mikrointerferometrischen Messungen aufzutreten pflegen. Bezüglich dieser wie zahlreicher sonstiger Einzelheiten darf auf das Original verwiesen werden. R. KLOCKMANN.

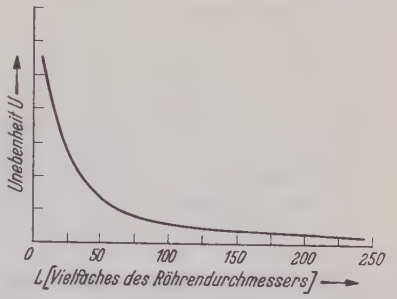


Abb. 1. Zonenschärfe als Funktion der Zonendistanz vom Ausgangspunkt (in Vielfachen des Röhrendurchmessers).

Strichreagenzien für die Chromatographie zur Sichtbarmachung farbloser oder wenig charakteristisch gefärbter Zonen stellen A. L. LE ROSEN, P. H. MONAGHAN, C. A. RIVET, E. D. SMITH und H. A. SUTER[1] zusammen. Die hier genannten Reagenzien sprechen sämtlich auf 0,01 m Konzentration an, eine Verdünnung, die für die Erkennung im UV-Licht oft schon zu niedrig liegt; einige von ihnen sind Neuentwicklungen der Verfasser. Es werden tabellarische Hinweise für die Verwendung dieser Reagenzien in Verbindung mit 7 verschiedenen Adsorbentien (Spezial-Filtrol, Florisil, Kieselsäure, MgO, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$) mitgeteilt, und zwar zur Bestimmung aliphatischer und aromatischer Amine, von Alkoholen, Phenolen, Ketonen, Säuren, aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sonstigen aromatischen Verbindungen und Schwefelkohlenstoff. In der nachfolgenden Tab. 1 sind die Herstellung und die allgemeinen Farbeffekte von 14 der hier besprochenen Reagenzien, in Tab. 2[2] die jeweils geeignete Auswahl für bestimmte Analysenzwecke zusammengestellt.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 809 (1950).

[2] Gegenüber dem Original von 7 auf 4 Adsorbentien gekürzt.

Tabelle 1.

	Färbung d. Zone [1]	Färbung d. unbesetzten Säule
1. *Alkalisches $KMnO_4$:* 0,0075 n Lösg. in 0,25 n NaOH-Lösg.	grün	purpur
2. *Diazoniumreagens:* 1%ige wäß. Lösg. von p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat	gelb/rot	farblos
3. *Zn-Staub + alkohol. NaOH:* eine Prise Zn-Staub mit einer Mischung von 1 ml 6 n NaOH-Lösg. + 1 ml Äthanol zum Sieden erhitzt	gelb	farblos
4. *Alkohol. KOH + Neßlers Reagens:* alkohol. KOH-Lösg. = Mischung gleicher Teile Äthanol und 6 n Kalilauge. Erster Aufstrich mit der Lauge, dann mit Neßlers Reagens	gelb	farblos
5. *BDH Universalindikator* (auf Amine und Säuren)	rot (Säuren) grün (Basen)	
6. *Brom in CCl_4:* 5%ige Lösg., mit Aminen Färbung		
7. *Ni-Dimethylglyoxim:* $NiSO_4$-Lösg. mit Dimethylglyoxim sättigen und überstehende Flüssigkeit als Reagens (auf stark basische Substanzen) verwenden [2]	rot	farblos
8. *Jod-Stärke-Bromat:* gleiche Raumteile von 1%iger Kaliumbromat-, 1%iger Kaliumjodid- und 5%iger Stärkelösg., kurz vor Gebrauch zu mischen (auf Säuren)	dunkelblau	
9. *„Negative Neßler-Prüfung":* erster Aufstrich mit Neßler-Reagens, dann Überstreichen mit 1 n NH_3. Unterdrückung der normalen Neßler-Ammonium-Färbung (orange) zeigt Aceton oder Nitromethan an		orange
10. *Azid-Stärke-Jodid-Reagens:* Mischung gleicher Raumteile e. gesätt. Lösg. von Jod in 1%iger KJ-Lösg. und einer 10%igen Lösg. von NaN_3 in 1%iger Stärkelösg. Ausbleichen der normalen Blaufärbung zeigt CS_2 an		blau
11. *Schiffs + Neßlers Reagens:* erster Aufstrich mit Schiffs Reagens, nach 2 min Überstreichen mit Neßler (auf aliphat. Amine)	blau	
12. *Formaldehyd-Plumbit-Test:* erster Aufstrich mit 40%ig. Formalin, Überstreichen mit 0,1 n Na-Plumbit-Lösg. (auf CS_2)	braun	
13. *2,4-Dinitrophenylhydrazin/HCl:* gesätt. Lösg. des Hydrazins in 2 n Salzsäure (auf Ketone und Aldehyde)	kräftig gelb [3]	blaßgelb
14. *Neßler-KOH-CS_2-Reagens:* erster Aufstrich mit CS_2, Überstreichen mit Kalilauge, darauf mit Neßlers Reagens (auf Alkohole)	gelb	

[1] Auf die Anwendungszwecke der folgenden Tabelle bezogen.
[2] Vgl. Feigl, F.: Spot Tests. New York, 3. Aufl. (1946).
[3] Beim Überstreichen mit 6 n NaOH-Lösung vorübergehende Dunkelfärbung.

Tabelle 2.

	Adsorbens: Kieselsäure		Florisil		MgO		$CaCO_3$	
	Lösungsmittel: Benzol	Petroläther	Benzol	Petroläther	Benzol	Petroläther	Benzol	Petroläther
1,3-Pentadien	1	1	1	1	1	1	1	1
Cyclohexen	1	1	1	1	1	1	1	1
n-Butylamin	7	2	2,11	1	2	2	5	5
Diäthylamin	—	1	1	1	1,2	1,2	—	1
Triäthylamin	7	2	1,6	1	1	1	1,5	5
Anilin	1	1,2	1,2	1,6	1,2	1,2	1	1,[a]
Äthylanilin	—	1,2	1,6	1,6	1,2	1,2	—	1
Diäthylanilin	—	1,2	1,6	1,6	1,2	1,2	—	1
Dimethylanilin	1	1,2	1	1,6	1,2	1,2	1	1
Diphenylamin	—	1,2	1,6	6	1,2	1,2	—	1
Triphenylamin	—	1,2	1,6	6	6	6	—	6,[a]
Methanol	8	14	1	1	1	1	1	1
Äthanol	—	14	1	1	1	1	1	1
Phenol	1	1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1
Aceton	1,9,13	1,9,13	1,9,13	9,13	1	1	1	1
Anisol	—	—	1	1	1	[a]	1	[a]
Chlorbenzol	—	[a]	—	—	—	[b]	1	[a]
Essigsäure	8	5	1	1	1	—	—	—
Benzoesäure	8	5	—	1	1	—	5	—
Nitromethan	1,9	1	1	1	1	1	1	1
Nitrobenzol	3	3	3	3	3	3	3	3,[a]
Benzol	—	—	—	—	—	[b]	—	[a]
Schwefelkohlenstoff	10,12	12	12	4	4	4	4	4

[a] Nachweis spektroskopisch.
[b] Visueller Nachweis.

Mit der qualitativen Erfassung von Nickelspuren beschäftigen sich F. Burriel-Marti und F. Pino Perez[1]. Da es sich hier zum Unterschied von der üblichen Nachweisreaktion um ein dynamisches System handelt, versprechen sich die Verfasser verbesserte Trennmöglichkeiten. Als Adsorbens dient das Reagens Dimethylglyoxim selbst, meist in reiner Form oder auch in Mischung (0,2 + 1 g) mit $CaCO_3$ oder $MgCO_3$. In der Form der Mischung dient es vor allem zur Beschickung weiterer Rohre oder auch zur Schwimmtrennung des Nickels (siehe unten); bei der kostspieligeren Verwendung reinen Dimethylglyoxims ist eine Regenerierung möglich. Es wird empfohlen, das Adsorbens in Form einer wäßrigen Suspension bis zu der gewünschten Füllhöhe (etwa 20 mm) einzubringen und das obere Ende der Säule mit einem kleinen Wattestopfen abzudecken, um tunlichst jede Störung sehr feiner Nickelzonen zu vermeiden. Rohrdurchmesser von 4, in Sonderfällen 7 mm sind ausreichend und günstig. Da die Nickelfärbung in ammoniakalischem Milieu besonders deutlich hervortritt, empfiehlt sich, wo angängig, die Anwendung eines solchen, unter gleichartiger Vorbehandlung der Adsorptionssäule mit Ammoniak.

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 468 (1949).

Leistungsfähigkeit der Methode im einzelnen: 1. *Nickel allein.* 2 μg (als $NiSO_4$) sind sicher, 1 μg unsicher nachweisbar. In ammoniakalischer Lösung ist die Färbung verstärkt, sie verblaßt jedoch bald wieder. In essigsaurem Medium ist die Empfindlichkeit infolge höherer Löslichkeit verringert; nach genügender Pufferung sind auf reiner Dimethylglyoximsäule (4 × 20 mm) 5 μg Ni nachweisbar. — 2. *Nickel + Kobalt* (in den Gewichtsverhältnissen 1:1000, 1:2000, 1:5000). Aus wäßriger Lösung beobachtet man an einer Dimethylglyoxim-$CaCO_3$-Mischsäule (7 × 30 mm) nach dem Waschen mehrere getrennte, z. T. zahlreiche rosafarbene Streifen[1]. Zugabe von verd. Essigsäure auf die *unbedeckte* Säule erzeugt einen die Nickelverbindung aufnehmenden Schaum (empfindliche Identifizierungsmöglichkeit). Aus NH_3 (1 + 9) sind an reiner Dimethylglyoximsäule (4 × 15 mm) 0,2 μg Ni neben 2 mg Co nachweisbar. Letzteres wird vom oberen Wattestopfen festgehalten. — 3. *Nickel-Palladium.* Auf Dimethylglyoximsäule (4 × 20 mm) sind aus wäßrigem Medium gut nachweis- und trennbar 5 μg Pd (gelb; obere Zone) und 100 μg Ni. Kleinere Ni-Mengen sind schwierig nachzuweisen, größere (20 μg neben 5 μg Pd) haften z. T. im oberen Teil der Säule und färben die Pd-Zone orangestichig an. Zusatz von NH_3 verbessert den Ni-Nachweis neben Pd (10 μg Ni; 5 μg Pd) erheblich. — 4. *Nickel-Eisen(II).* Erfaßbar sind 10 μg Ni neben 1 mg Fe(II). Spuren oxydierten dreiwertigen Eisens erzeugen in NH_3-Medium intensive, jedoch durch Waschen verschwindende Rotfärbung. — Neutrale Fe(II)-Lösungen bewirken keine Färbungen. — 5. *Eisen(II)-Nickel-Palladium.* In NH_3-Lösung sind 10 μg Ni deutlich nachweisbar neben 5 μg Fe(II) + 5 μg Pd. — 6. *Nickel-Kobalt-Eisen(II) [+ Spuren Eisen(III)].* Größere Überschüsse von Co und Fe (z. B. 10 μg Ni + 10 mg Fe + 40 mg Co) erzeugen eine braunrote Durchfärbung der Säule, die den Ni-Nachweis verhindert.

Die *Wiederaufarbeitung* gebrauchten Dimethylglyoxims aus den Säulen läßt sich durch Behandeln mit kleinen Mengen 90%iger Essigsäure und nachfolgendes Waschen mit dest. Wasser durchführen. Es ist auch möglich, mit Alkohol zu behandeln, vom Ungelösten abzufiltrieren und das Filtrat in normaler Weise als Reagenslösung zu verwenden. R. Klockmann.

Für die chromatographische Bestimmung der niedrigeren flüchtigen Fettsäuren hat H. J. Nijkamp[2] eine Methode von A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge[3], die durch S. R. Elsden[4] verbessert wurde, für die Anwendung auf Urin, Blut und Mageninhalt weiter ausgebaut. Die Säuren werden durch Vakuumdestillation gewonnen, in einer mit Indikator behandelten Säule von Kieselgel getrennt, worauf man die einzelnen Fraktionen durch Titration bestimmt.

100—200 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 10 g wasserfreiem $MgSO_4$ versetzt und mit Schwefelsäure auf p_H 3 gebracht. Die Fettsäuren werden dann im Vakuum bei 30—35° destilliert und in einer Vorlage mit verdünnter Natronlauge aufgefangen. Nach Eindampfen auf 10—20 ml wird schwefelsauer gemacht, nach Zugabe von 0,5 g Quecksilber (II)-sulfat eine halbe Stunde zur Zerstörung der Ameisensäure auf dem Wasserbad erhitzt. Die Fettsäuren werden durch Wasserdampfdestillation übergetrieben, wofür die 15—20fache Menge an Wasser notwendig ist. Nach kurzem Wegkochen der Kohlensäure wird das Destillat titriert. Vom neutralisierten Destillat wird eine Menge, die etwa 2 ml 0,1 n Säure entspricht, bis auf einige ml eingedampft, dann in ein Reagensglas von 7,5 × 1,5 cm übergespült und im Wasserbad unter Durchleiten von Luft zur Trockne gedampft. Zu dem trockenen Rückstand gibt man 0,01 ml Wasser und einige Glasperlen und

[1] Mit inhomogener Füllung des Rohres erklärt.

[2] Chem. Weekbl. **45**, 480 (1949).

[3] Biochem. J. **37**, 79 (1943).

[4] Biochem. J. **40**, 252 (1946).

durchfeuchtet den Rückstand durch Drehen. Nach Zugabe von 100 mg wasserfreiem $KHSO_4$ wird das Reagensglas mit einem Korken verschlossen. Nachdem durch Drehen eine homogene Mischung hergestellt ist, läßt man 3,0 ml Tetrachlorkohlenstoff (2% Butanol enthaltend) zulaufen. Durch 3minütiges leichtes Schütteln gehen die Säuren zu 95% in Lösung. Mit Hilfe eines Hebers aus Capillarrohr wird der Inhalt möglichst vollständig in ein anderes Glas übergeführt und der Gesamtsäuregehalt in einem Teil durch Titration mit 0,01 oder 0,005 n Natronlauge bestimmt. Die auf die Säule zu bringende Flüssigkeitsmenge soll etwa 4 ml 0,005 n NaOH-Lösung entsprechen. 400 mg Silicagel werden mit 0,08 ml einer 0,4%igen Bromkresolblaulösung und 0,08 ml 0,2 n NaOH-Lösung in einem Mörser verrieben. Dieses Pulver wird dann in eine Säule von 0,6 cm Durchmesser und 25 cm Höhe mit Hilfe von 6% Butanol enthaltendem Tetrachlorkohlenstoff gespült (die Mischung ist durch Stehen über Wasser mit diesem gesättigt). Die Elution der Säuren erfolgt mit diesem Flüssigkeitsgemisch. Die einzelnen Säuren wandern in Bändern durch die Säule. Die Säuren werden einzeln aufgefangen und in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, in dem sich 25 ml Wasser mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung befinden. Nach Durchleiten von NH_3- und CO_2-freier Luft wird mit 0,005 n NaOH-Lösung titriert, wobei der Kolben mit Hilfe eines Gummistopfens am unteren Ende der Bürette befestigt wird. Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure können auf diese Weise getrennt bestimmt werden.

Die *chromatographische Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Silofutter* nach E. Brouwer und H. J. Nijkamp[1] gestattet eine genauere Erfassung der einzelnen Fettsäuren als die Methode von G. Wiegner und J. Magasanik[2]. Bei letzterer werden von 200 ml des angesäuerten Extrakts aus Silofutter 4 mal 100 ml abdestilliert, wobei nach jeder Fraktion der Kolbeninhalt mit 100 ml Wasser auf sein Ausgangsvolumen aufgefüllt wird. Aus dem Alkaliverbrauch der einzelnen Fraktionen wurde dann der Gehalt an Essigsäure und Buttersäure berechnet, immer unter der Annahme, daß nur diese beiden Säuren in Silofutter vorkommen. Die Verfasser haben die nach diesem Verfahren erhaltenen Fraktionen neutralisiert und eingedampft und in der bereits früher[3] beschriebenen Weise behandelt. Aus einer großen Zahl von Untersuchungen wurde das bemerkenswerte Ergebnis gewonnen, daß in Silofutter mit niedrigem p_H ohne großen Fehler nach der Methode von Wiegner und Magasanik verfahren werden kann, da dann Ameisen- und Propionsäure in zu vernachlässigender Menge vorliegen. Bei höherem p_H-Wert des Silofutters sind aber Ameisen- und Propionsäure in nennenswerter Menge vorhanden, so daß hier zur genaueren Erfassung der einzelnen Säuren die Fraktionen chromatographiert werden müssen. L. Acker.

Zur Analyse von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Chromatographie dienen nach W. M. Smith[4] hauptsächlich zwei Verfahren. 1. Die Entwicklermethode, die die vollständige Trennung der Komponenten in verdünnten Lösungen gestattet. Sie wird auf relativ schwach flüchtige Komponenten angewendet. 2. Die Elutionsmethode, die in der Praxis keine vollständige Trennung ergibt. Sie wird gewöhnlich bei flüchtigen Gemischen angewendet. Nach der Entwicklermethode wird die Adsorptionssäule mit dem ersten Lösungsmittel getränkt. Dann wird eine Lösung der Probe in dem gleichen Lösungsmittel eingeführt und anschließend wieder reines Lösungsmittel nachgegossen. Nach einiger Zeit werden andere Lösungsmittel, die Entwickler, nacheinander angewendet. Diese müssen jeweils stärker adsorbiert

[1] Chem. Weekbl. **46**, 37 (1950).
[2] Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **10**, 156 (1919); vgl. diese Z. **69**, 97 (1926).
[3] H. J. Nijkamp, Chem. Weekbl. **45**, 480 (1949); vgl. diese Z. **132**, 428 (1951).
[4] Analytica Chimica Acta **2**, 671 (1948).

werden als die vorangegangenen Lösungsmittel und schwächer als die in der Säule noch vorhandenen gelösten Stoffe. Der Autor führt eine empirische Konstante ein, die Transportfaktor genannt wird. Sie wird definiert als das Verhältnis des Gewichtes des Adsorbens, das in einer gewissen Kolonne enthalten ist, zum Entwicklervolumen, das nötig ist, um den Kopf des Absorptionsbandes einer gewissen Substanz vom oberen zum unteren Ende der Säule zu transportieren. Die Transportfaktoren von fünf Kohlenwasserstoffen an einer Silicagelsäule wurden bei Kombination mehrerer Entwickler bestimmt. Die Trennung von fünf Kohlenwasserstoffen wurde unter Benutzung einer Serie von drei Entwicklern ausgeführt. Das experimentell bestimmte Chromatogramm und das mit Hilfe der Transportfaktoren berechnete stimmen innerhalb enger Grenzen überein, so daß die Transportfaktoren sogar zur Identifizierung dienen können. R. Lang.

Eine quantitative chromatographische Analyse von 1,3,4,6-*Tetramethyl-*, 1,3,4-*Trimethyl- und* 3,4-*Dimethyl-Fructose* haben D. J. Bell und A. Palmer[1] ausgearbeitet. Für 3,4,6-Trimethylfructose, die auch untersucht wurde, ergaben sich gewisse Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden werden konnten. Zur Durchführung der Trennung schüttelt man die Zuckerlösung 10mal mit dem gleichen Volumen Chloroform, engt die Chloroformlösung bei 30° auf 50 ml ein, ersetzt das Chloroform bei niedriger Temperatur durch Destillation durch Toluol und bringt diese Lösung dann auf eine Säule, die mit Toluol-Wasser 1:1 getränkt ist. Die Tetramethyl-Fructose wird hierauf durch ein Gemisch von Toluol mit 0,33% Aethanol eluiert (16mal die Säulenlänge). Man engt das Eluat bei 30° auf 50 ml ein, schüttelt 18mal mit 50 ml Wasser aus und bestimmt in einem aliquoten Teil mit etwa 0,4 mg der Zucker die Tetramethyl-Fructose colorimetrisch. Die wäßrige Phase der $CHCl_3$-Ausschüttelungen (s. oben) wird bei 30° zur Trockne gedampft, der Rückstand in etwas Chloroform gelöst und auf eine Säule gegeben. Die Trimethyl-Fructose wird durch ein Gemisch von Chloroform mit 5% n Butanol (8mal die Säulenlänge) quantitativ eluiert. Man dampft das Eluat nach Zusatz von etwas Wasser bei 30° zur Trockne, nimmt in Äther auf, verdampft wieder und wägt den Rückstand. Die Dimethyl-Fructose wird aus der Säule mit Methanol extrahiert, man dampft die Lösung ein, nimmt mit Essigester auf, verdampft wieder und wägt den Rückstand. Bei Anwendung von 100—1500 mg wurden jeweils 98% der Zucker rein wiedergefunden. O. Sauter.

Zur Mikroverteilungschromatographie von Alkaloiden und biologischen Aminosäuren nach dem Verfahren von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[2] geben R. Munier und M. Macheboeuf[3] praktische Hinweise.

Arbeitstechnik. Auf einem genügend dichten Filtrierpapier von 24 cm Breite und 35 cm Höhe setzt man 2 cm vom unteren Rand entfernt Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeiten nebeneinander mit 2 cm Abstand auf und läßt eintrocknen. Dann biegt man das Papier zylinderförmig zusammen, so daß sich die zusammengeklammerten Ränder nicht berühren oder überlappen. Die Rolle wird in einen etwa 20 cm weiten und 40 cm hohen Glaszylinder gestellt, der als Boden und Deckel zwei etwas weitere Krystallisierschalen besitzt: zum luftdichten Abschluß werden Gummischläuche in die Randfugen eingepreßt. Das Lösungsmittel (z. B. Butanol, Phenol, Isoamylalkohol usw., als 2. Hilfslösungsmittel z. B. Glykolmonochlorhydrin) bedeckt 1 cm hoch den Boden. In einem in die Flüssigkeit hineingestellten Becherchen befindet sich die mit dem organischen Lösungsmittel im Gleichgewicht befindliche wäßrige, saure oder ammoniakalische Phase. Als

[1] Nature **163**, 846 (1949).
[2] Biochem. J. **38**, 224 (1944).
[3] Bull. soc. chim. biol. (Paris) **31**, 1144 (1949).

Säuren eignen sich Essig-, Ameisen-, Propion-, Butter- und Valeriansäure. Verschiedene Basicitäten ergeben starke Unterschiede. Temperaturschwankungen sind zu vermeiden. Das Lösungsmittel steigt nun mit den einzelnen Flecken zu verschiedenen Höhen auf dem Papier an. Man nimmt dann die Rolle heraus, markiert die einzelnen Flecke und trocknet kurz bei 110°. Darauf bestrahlt man in der Dunkelkammer mindestens ½ min lang mit der UV-Lampe und markiert wiederum Steighöhe und Fluorescenzfarben der Flecken. In weiterer Behandlung kann man das Papier durch ein Flüssigkeitsbad durchziehen, wodurch sich ein neues Chromatogramm ergibt. Hat man dazu eine Jodlösung verwendet, so kann man durch Erhitzen Jod verflüchtigen und noch eine dritte Behandlung anschließen, z. B. mit dem abgeänderten DRAGENDORFF-Reagens. (Eine Lösung von 2,5 g Wismutsubnitrat in 20 ml Wasser und 5 ml Eisessig wird mit einer Lösung von 4 g Jodkalium in 10 ml Wasser vermischt; vom Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat als Stammlösung in dunkler Flasche aufbewahrt und zum Gebrauch 5 ml mit 10 ml Eisessig verdünnt und auf 100 ml aufgefüllt). Als weitere Reagenzien werden angegeben: Kaliumplatinjodidlösung, Thalliumjodjodkaliumlösung, Phosphormolybdänsäurelösung, die mit Zinnchlorür Molybdänblau ergibt.

H. ZELLNER.

Die Mikroverteilungschromatographie von Stickstoffbasen in sauren Lösungsmitteln beschreiben ROGER MUNIER und MICHEL MACHEBOEUF[1]. Alkaloide mit den Dissoziationskonstanten zwischen den Werten 10^{-3} und 10^{-10} bilden diffuse und auseinandergezogene Tüpfel. Wird jedoch die Lösungsmittelphase mit einer Säure in geeigneter Menge versetzt, so erhält man wohlgeformte Tüpfel. Zu hohe Acidität ist ungeeignet.

Aus ihren Versuchen konnten Verff. einige Regeln ableiten, deren Anwendung stets zu guten Resultaten führt. Basen, die Tüpfel ohne Auseinanderziehen oder ohne Spuren zu hinterlassen, in neutraler Phase liefern, sind entweder sehr starke ($k > 10^{-3}$), wie z. B. Cholin, Acetylcholin, oder sehr schwache Basen ($k < 10^{-10}$), wie etwa Colchicin, Piperin und Xanthinalkaloide. D. h. die Chromatographie in neutraler Lösung führt dann zu befriedigenden Ergebnissen, wenn die Basen entweder fast völlig oder gar nicht dissoziiert sind. Alle Basen mit Dissoziationskonstanten zwischen 10^{-3} und 10^{-10} geben auseinandergezogene Tüpfel in neutraler Phase; Zusatz einer Base oder Säure in ausreichender Konzentration vermindert diese Erscheinung oder bringt sie zum Verschwinden. Alkalische Phasen sind selten zur Chromatographie natürlicher Alkaloidgemische brauchbar. Die Tüpfel liegen zu nahe beieinander. Stark saure Phasen wirken ähnlich. Allgemein kann festgestellt werden, daß, je entfernter die Dissoziationskonstante der Säure des Lösungsmittels von der der Base ist, desto höher die Konzentration der Säure in der Phase sein muß, damit die Tüpfel rund geformt werden. Basen mit $k = 10^{-7}$ bis 10^{-9} bilden brauchbare Tüpfel nur in stark sauren Phasen. Man muß sich jedoch mit unvollkommenen Tüpfeln begnügen. Beispiele sind Papaverin, Cryptopin und Narcotin. Verwendet man mit Wasser gesättigtes Butanol, so kann Salzsäure benutzt werden. Diese Säure löst sich aber im Wasser des Papiers, so daß sich Komplikationen bei der Tränkung des Papiers ergeben. Beispiele für natürliche Basengemische, welche sich unter Beobachtung der obigen Regeln gut chromatographieren lassen:

1. Scopolamin, Atropin, Hyoscyamin ($k = 10^{-5}$): Man verwendet Essigsäure ($k = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$). 100 ml n Butanol mischt man mit 14 ml Essigsäure und fügt Wasser bis zur leichten Trübung zu. Das die Trübung verursachende Wasser läßt man absitzen. Die R_f-Werte bei 20° C betragen: 0,68, 0,81 und 0,84.

---

[1] Compt. rend. Acad. Sci. (Paris) **230**, 1177 (1950).

2. Morphin, Codein, Thebain ($k = 10^{-6}$—10^{-7}): 100 ml Butanol werden mit 30 ml Essigsäure vermischt und, wie vor, mit Wasser versetzt. R_f-Werte: 0,68, 0,73 und 0,84. HANS FREYTAG.

Eine chromatographische Methode für Nachweis und Bestimmung von Uran beschreiben T. V. ARDEN, F. H. BURSTALL und R. P. LINSTEAD[1]. Sie gründet sich auf die ausgezeichnete Diffusionsgeschwindigkeit von Uransalzen mit organischen Lösungsmitteln auf Papierstreifen gegenüber den nahezu unbeweglichen anderen Metallsalzen. Die dadurch erzielte leichte Trennung ermöglicht Uranbestimmungen bis zu 0,1 μg. Für den qualitativen Nachweis entwickelt man mit Kaliumferrocyanidlösung. Zur quantitativen Feststellung verascht man den Streifen und mißt die Lösung daraus polarographisch, colorimetrisch oder fluorometrisch.

Ausführung. In einem genügend hohen und breiten, bedeckten Glaszylinder befestigt man am Boden in der Mitte aufrecht stehend einen starken Glasstab. Er trägt oben eine kleine flache Mulde zur Aufnahme des organischen Lösungsmittels, in das die Enden der frei herabhängenden Papierstreifen eintauchen. Auf dem 20—30 cm langen und etwa 1 Zoll breiten Filtrierpapierstreifen befindet sich dicht unterhalb der Eintauchstelle ein Flecken der zu untersuchenden Lösung von etwa 1 Zoll Breite und Länge, der zuvor aufgetragen und an der Luft eingetrocknet worden ist. Für die Herstellung der Metallösung eignet sich am besten Salpetersäure mit einem Zusatz von Flußsäure und Perchlorsäure oder eine Schmelze mit Kaliumhydroxyd bzw. Natriumperoxyd mit nachfolgender Behandlung mit Salpetersäure. Sulfat-Ionen in größerer Menge sind zu vermeiden. Störungen durch Phosphorsäure lassen sich mit Eisen(III)-Nitrat ausschalten. Für den Flecken auf dem Prüfstreifen genügen 0,05—0,15 ml der Metallösung. Um die Diffusion durchzuführen, gibt man in die Mulde ein wenig eines organischen Lösungsmittels, z. B. das sehr gut geeignete 2-Methyltetrahydrofuran oder Tetrahydropyran, die zu 2,5—10 Vol.% mit Salpetersäure (D 1,42) versetzt und mit Wasser gesättigt sind. Vollkommen wasserlösliche Lösungsmittel sind wenig geeignet. Bei genügend weit vorgedrungener Diffusion mittels des organischen Lösungsmittels trennt sich das vorausgeeilte Uran von den anderen Metallen. Man kann durch Entwicklung mit Kaliumferrocyanidlösung Uran sichtbar machen, wobei etwa vorhandenes Thorium nicht reagiert, oder trennt die entsprechende Länge des Papierstreifens ab, verascht, löst und bestimmt den Urangehalt durch geeignete Methoden.
J. ZELLNER.

Die papierchromatographische Trennung der Dinitrophenylaminsäuren (die für die Untersuchung der Peptide und Eiweißkörper wichtig sind) ist bisher nicht gelungen. R. MONIER und L. PÉNASSE[1] fanden, daß eine vollständige Trennung möglich ist, wenn man die passend gewählten Lösungsmittel mit 0,05 m Benzoatlösung versetzt. Die nachstehend angegebenen drei Typen von Lösungsmittelgemischen erwiesen sich als geeignet.

Lösung A: 43 (Volumteile) Chloroform + 49 Isopropanol (*I*) + 60,05 m Kaliumbenzoatlösung (*II*). — Lösung B: 60 Cyclohexan + 36 *I* + 4 *II*. — Lösung C: 56 Tetrachlorkohlenstoff + 40 *I* + 4 *II*. Das Trennungsvermögen der Lösungsmittel für die Dinitrophenyl-Derivate wird, bezogen auf Dinitrophenylleucin, hinsichtlich der Abstände der Tüpfel von ihrer Ansatzlinie miteinander verglichen. Verff. heben hervor, daß die Wirkung des Benzoats nicht nur auf dem Pufferungsvermögen beruht, sondern auch auf dem aromatischen Charakter, der die Streifenbildung bei den Tüpfeln unterdrückt. H. FREYTAG.

Eine Methode zur qualitativen Bestimmung reduzierender Zucker im Urin mit Hilfe der Papierchromatographie haben L. ODIN und I. WERNER[2] ausgearbeitet. Der

[1] Compt. rend. Acad. Sci. (Paris) **230**, 1176 (1950).
[2] Nordisk Med. **34**, 470 (1950).

Hauptreduktionsbestandteil im Urin ist die Glucose. Auch einige Arzeneien können reduzierende Wirkung in größerer Konzentration hervorrufen, was aber durch Verdünnen oder Adsorption an Kohle ausgeschaltet werden kann. Außer Glucose gibt es noch andere Zucker wie Xylose, Arabinose, Fructose und Lactose, die im Urin als Reduktionsmittel auftreten können. Die folgende Methode ermöglicht die Unterscheidung der Zucker.

Vorbehandlung des Urins. Vor der Analyse ist der Urin von Salzen zu befreien, da sie größtenteils auf das Chromatogramm einwirken. Dies kann durch Adsorption mit Ionenaustauschern[1] geschehen, indem man zu 5 ml Urin einen gestrichenen Teelöffel Kationenaustauscher hinzugibt, eine halbe Stunde unter Schütteln oder Umrühren stehenläßt, und dann filtriert. Zum Filtrat setzt man einen Anionenaustauscher hinzu, und verfährt genau so. Die neutrale Urinlösung soll etwa eine Zuckermenge von 20 bis 50 μg enthalten, was bei einer 0,5 bis 1%igen Zuckerkonzentration 1 bis 2 kleinen Tropfen entspricht.

Bestimmung: Die Probelösung und die Vergleichslösung mit bekannten Zuckern trocknet man auf einem Filtrierpapierstreifen[2] längs einer horizontalen Linie als kleine Flecken ein. Das Papier wird in einem Glaszylinder, am besten bei einer konstanten Temperatur von 20—22° C, so aufgehängt, daß das untere Ende in das am Boden befindliche Lösungsmittel eintaucht, ohne die Seitenwände zu berühren. Die Flecken befinden sich dann einige Zentimeter über dem Flüssigkeitsniveau. Man wartet bis die Flüssigkeitsschicht in dem Papier um einige Zentimeter gestiegen ist, was verschieden lange dauert, je nach der Wahl des Lösungsmittels. Man nimmt das Papier heraus, trocknet es im Trockenschrank, betupft es mit dem Reagens und trocknet es wieder bei 100—105° C, bis die Zucker deutlich als gefärbte Flecken erscheinen. Die Zucker können so bequem nachgewiesen werden im Vergleich mit den Flecken der zugesetzten, bekannten Zucker.

Lösungsmittel und Reagens. Als Lösungsmittel erscheint am geeignetsten eine Mischung von Butanol-Essigsäure-Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5, durch Schütteln im Scheidetrichter hergestellt, wovon die oberste Schicht verwendet wird. Andere Gemische sind Lutidin (Dimethylpiridin)-Amylalkohol-Wasser oder Äthylacetat-Essigsäure-Wasser. Als Reagens verwendet man eine ammoniakalische Silbernitratlösung (gleiche Teile 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 5 n NH_3-Lösung), womit reduzierende Zucker einen schwarzen Fleck von ausgeschiedenem Silber hervorrufen. Nachteil des Reagenses ist, daß auch andere Urinbestandteile Flecken geben können, und daß die Flecken bei zu langer Einwirkungszeit schlecht werden. Ein etwas besseres Reagens ist eine Lösung von 0,5 g Benzidin in 20 ml Eisessig und 80 ml absoluten Alkohol. Birgit Fresenius.

Eine modifizierte schnelle Technik zur Abtrennung und Bestimmung von Penicillin-Typen durch Verteilungschromatographie auf Papier wird von G. A. Glister und A. Grainger[3] beschrieben. Sie greifen auf die Kritik der früheren Methoden zurück und versuchen, die Unstimmigkeiten aufzuklären. Sie finden, daß p-Oxybenzylpenicillin (x) *runde* Flecken erzeugt, dagegen Benzylpenicillin (G), Δ^2 Pentylpenicillin (F) und n-Amylpenicillin (Dihydro (F)) ovale und n-Heptylpenicillin (K) ebenfalls ovale Flecken, aber von anderer Form. Nimmt man die maximale Ausdehnung des Fleckens, so ist diese direkt proportional dem Log. des Gehaltes an Penicillin, gemessen in Einheiten pro ml, aber nur wenn Probe und Standard dieselbe Penicillin-Probe enthalten. Unter gewissen Bedingungen ist ein einheitlicher

[1] Die Verfasser verwendeten Kationenaustauscher IR-100H und Säureaustauscher IR-B4 von The Resinous Prod. u. Chem. Company. Philadelphia, Pa.

[2] Typ Munktell OB.

[3] Analyst. (Lond.) **75**, 310 (1950).

Standard brauchbar, wenn nicht mehr als 5% Penicillin K vorhanden sind. Penicillin x kommt nur selten vor. Als Adsorptionsstreifen werden Papierstreifen 30×1 cm (WHATMAN Nr. 1) verwendet, die mit 20%igem Kaliumphosphatpuffer p_H 6,2 getränkt und getrocknet sind. Als Standard werden 2 Lösungen mit 5000 und 50 Einheiten verwendet. Als Entwicklungsflüssigkeit dient wassergesättigter Äther.

Ausführung: Die Streifen werden etwa 5,1 cm (2 inches) vom Ende gefaltet und etwa 1,3 cm (½ inches) davon wird eine Bleistiftmarke angebracht. Mit derselben Mikropipette gibt man auf jeden Streifen einen Fleck der Lösung bzw. des Standards, eventuell nach Verdünnung mit 1%igem Phosphatpuffer. Sind die Tropfen getrocknet, so hängt man die Streifen (je 3 für eine Probe) in die Entwicklungskammer und läßt 3½ bis 4 Std entwickeln. Die Streifen werden dann mit B. subtilis Sporen in Agar-Lösung (10 g Pepton, 3 g Lab Lemco, 2 g NaCl und 20 g Agar im Ltr.) getränkt und über Nacht bei 27° bebrütet. Danach kann die Ausdehnung der Kulturzonen gemessen und daraus der Penicillingehalt berechnet werden. Beleganalysen zeigen die Zuverlässigkeit der Methode. K. HINSBERG.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Zur Mikrobestimmung von Wasser, namentlich in Substanzen, die kein Erwärmen vertragen, schlägt A. JOHANSSON[1] eine weitere Verbesserung der von ihm bereits früher abgeänderten Methode von KARL FISCHER[2] vor. Nach dem früheren Vorschlag[3] wird das Reagens von K. FISCHER in 2 Teile zerlegt, die praktisch nicht hygroskopisch sind, nämlich in eine Lösung von SO_2 in Pyridin-Methanol und in eine Lösung von Jod in Methanol. Die Probe wird in der Lösung von SO_2 in Pyridin-Methanol gelöst oder suspendiert und dann mit der Jodlösung in Methanol titriert. Bei dieser Umsetzung entsteht HJ nach der Gleichung:

$$H_2O + J_2 + SO_2 + CH_3OH = 2HJ + CH_3O \cdot SO_3H^4.$$

Der neue Vorschlag geht nun dahin, die entstandene Jodwasserstoffsäure mit Brom zu Jodsäure zu oxydieren und diese jodometrisch durch Titration mit Thiosulfatlösung zu bestimmen. Dies ermöglicht die Bestimmung sehr kleiner Wassermengen, denn für jedes Mol Wasser werden bei dieser Arbeitsweise 12 Äquivalente Thiosulfat verbraucht; 1,5 mg Wasser entsprechen also 10 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Das SO_2-Pyridin-Methanolreagens enthält auch bei vorsichtiger Herstellung kleine Mengen Wasser, die vor der Bestimmung entfernt werden müssen. Dazu dient Bromlösung, die wie Jod im Sinne der obigen Gleichung mit Wasser reagiert. Zur Feststellung des Endpunktes der Umsetzung mit Brom setzt man der Lösung eine Spur Jodlösung zu.

Zur Durchführung der Wasserbestimmung verwendet JOHANSSON die Deadstop-Methode von FOULK und BOWDEN[5]. Das Titrationsgefäß, ein 10 ml-ERLENMEYER-Kolben, enthält zwei am Boden eingeschmolzene Platinelektroden, ist am Hals mit eingeschliffenem Stopfen versehen, durch den eine 1 mm weite Bohrung geht und besitzt weiter am Hals einen seitlichen verstopfbaren Ansatz zum Einbringen der Einwaage. Der Jodzusatz erfolgt mit einer über einen Schraubengang

[1] Acta chem. scand. (København.) **3**, 1058 (1949).

[2] Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1935).

[3] A. JOHANSSON, Svensk Papperstidn. **50**, Nr. 11 B, 124 (1947). — WN. SEAMAN, W. H. MCCOMAS und G. A. ALLEN (Analytic. Chemistry **21**, 510 (1949); vgl. diese Z. **131**, 363 (1950)) empfehlen die gleiche Teilung des Reagenses.

[4] Vgl. D. M. SMITH, W. M. D. BRYANT und J. MITCHELL, J. Amer. Chem. Soc. **21**, 2407 (1939).

[5] Vgl. diese Z. **89**, 283 (1932).

getriebenen Injektionsspritze mit feiner Platinkanüle und etwa 2 ml Fassungsvermögen. Die Platinkanüle wird durch die 1 mm weite Bohrung in den Titrationskolben eingeführt. Die Schraubenspindel hat eine Windungshöhe von 1 mm; es läßt sich noch ein Zwanzigstel des Schraubenganges ablesen, dem bei 40 mm Gesamtlänge 0,05 ml entspricht.

Die *verwendeten Chemikalien* müssen möglichst wasserfrei sein. Man trocknet Methanol über Magnesium, Schwefeldioxyd über Silicagel, Pyridin mit Acetylchlorid, Jod mit Phosphorpentoxyd. An Reagenzien werden benötigt: a) eine Lösung von 0,2 g Brom in 10 ml absolutem Methanol; b) eine Lösung von 30 g Jod in absolutem Methanol, mit diesem auf 1000 ml aufgefüllt; c) eine Lösung von 100 g Schwefeldioxyd in einer Mischung von 500 ml Pyridin und 500 ml Methanol.

Arbeitsvorschrift: Man gibt 1 ml SO_2-Reagens mit 2 Mikrotropfen Jodlösung in das Titrationsgefäß, schiebt das Wägegläschen mit der Einwaage in den seitlichen Ansatz, stopft diesen zu und schließt die Elektroden an. Durch eine zu einer Capillare ausgezogene Pipette setzt man Bromlösung unter Schütteln zu, bis das zunächst ausschlagende Galvanometer auf Null zurückgeht. Nunmehr läßt man durch Kippen die Einwaage in die Reaktionslösung gleiten und gibt aus der Injektionsspritze die Jodlösung zu bis die Galvanometernadel wieder auf Null zurückgeht. Nach Ablesung auf mindestens 0,1 ml genau gießt man den Inhalt des Titrationskolbens in eine 300 ml-Flasche um, verdünnt mit Wasser auf 150 ml, gibt 5 g Natriumacetat sowie einen Überschuß (etwa 0,25 ml) Brom zu und schüttelt, wobei die Bromfärbung bestehen bleiben muß. Den Brom-Überschuß nimmt man mit ein paar Tropfen Ameisensäure weg. Der in der Lösung befindliche Niederschlag von Pyridinbromiden reagiert nur langsam mit Ameisensäure. Wenn die Lösung farblos geworden ist, filtriert man von dem nur unbedeutende Mengen Jod enthaltenden roten Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit 1 g Kaliumjodid, säuert an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung.

Automatische Titration: Der Verfasser beschreibt auch einen Apparat, um die ganze Bestimmung automatisch durchzuführen. Dabei wird die Schraubenspindel an der Injektionsspritze motorisch angetrieben mit 19 Umdrehungen je min. Die elektrische Schaltung bewirkt am Endpunkt beim Auftreten von überschüssigem Jod ein sofortiges Abstellen des Motors und Aufhören jedes weiteren Zusatzes von Titrationsflüssigkeit. Der Verbrauch an Jodlösung kann sehr genau abgelesen werden, so daß die Oxydation zu Jodsäure unterbleiben kann. Die Flüssigkeit wird während der Titration magnetisch gerührt. H. Zellner.

Eine einfache densitometrische Bestimmungsmethode für schweres Wasser gibt L. A. Sapirstein[1] an. Sie ist darauf begründet, daß sich schon geringe Unterschiede im spezifischen Gewicht von reinem Wasser und solchem mit einem Gehalt an schwerem Wasser durch den Auftrieb einer hohlen Glasperle verraten.

Man stellt sich solche Glasperlen von 0,5—0,05 ml Volumen selbst aus einer 5 mm weiten Glasröhre her und paßt ihr Gewicht durch Anschmelzen eines Glasfadens so ab, daß die in destilliertem Wasser schwimmende Perle bei 20—25° eben zu Boden sinkt. Man bringt sie dann in ein 10 mm weites Röhrchen, füllt dieses mit doppelt destilliertem Wasser, das luftfrei ausgekocht wird, und verkorkt. Das senkrecht in das Stativ eingespannte Röhrchen senkt man in ein wassergefülltes 2 l Becherglas ein, in dem ein mechanischer Rührer und dicht neben dem Röhrchen ein Beckmann-Thermometer oder notfalls ein genaues, in zehntel Grad geteiltes Laboratoriumsthermometer sich befindet. Man erwärmt die Außenflüssigkeit langsam durch eine kleine Flamme und beobachtet genau die Temperatur, bei der sich die Glasperle vom Grund des Röhrchens loslöst und aufsteigt. Die Beobachtungen

[1] J. Labor. and Clin. Med. **35**, 793 (1950).

werden mit bekannten, zwischen 0 und 2% wechselnden Zusätzen von schwerem Wasser zu gewöhnlichem doppelt destilliertem Wasser wiederholt und danach eine Eichkurve Temperatur/Gehalt an schwerem Wasser angelegt. Es lassen sich mit dieser Methode Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-5}$ Deuteriumoxyd messen. Die Genauigkeit bei 1% Deuteriumoxyd beträgt 0,3%. H. Zellner.

Wasserstoffperoxyd in kleinen Konzentrationen bis zu 10^{-6} molar bestimmen W. A. Patrick und H. B. Wagner[1] qualitativ und quantitativ mittels der oxydierenden Einwirkung auf Jodid, die katalytisch mit Molybdänsäure nach Brode[2] und I. M. Kolthoff[3] beschleunigt wird. Man mißt die Lichtabsorption des freien Jods mit Spektralphotometer. Stoffe, welche Jodid oxydieren oder in dem gleichen Spektralbereich absorbieren wie Trijod-Ion, stören.

Man verwendet auf 8 ml Wasserstoffperoxydlösung obiger Konzentration 1 ml m Schwefelsäure, 10^{-3} F Ammoniummolybdatlösung sowie 1 ml frisch bereiteter 1 F Kaliumjodidlösung und mißt nach 20 min — spätere Messung ergibt Fehler durch Luftoxydation —, bei 300—400 mμ gegen eine Leerprobe. Das Maximum der Lichtabsorption liegt bei 350 mμ. Der H_2O_2-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen, zu deren Aufstellung Wasserstoffperoxydlösungen dienen, deren Jodwerte durch Thiosulfattitration genau ermittelt sind. H. Zellner.

Im wesentlichen das gleiche Verfahren empfehlen T. C. J. Ovenston und W. T. Rees[4]. *Ausführung*: 4 ml der neutralen Lösung mit nicht mehr als 12 μg H_2O_2 versetzt man in einem 10 ml-Meßkölbchen mit 5 ml 0,2 m frisch bereiteter Kaliumjodidlösung sowie 0,1 ml 0,5%iger Ammoniummolybdatlösung und füllt zur Marke auf. Nach 5 min Stehen im Dunkeln mißt man bei 353 mμ in einer 1 cm-Küvette die Extinktion. Die Blindlösung wird in gleicher Weise bereitet, nur nimmt man statt der zu untersuchenden Lösung 4 ml dest. Wasser. Die Eichkurve wird in entsprechender Art mit stark verdünnten Wasserstoffperoxydlösungen aufgestellt. A. Eichler.

Alkalimetalle. Die *gravimetrische Bestimmung von Natrium mit Zinkuranylacetat* kann man nach H. R. Shell[5] auch in Gegenwart größerer Mengen von Lithium, Phosphorsäure und Kalium anwenden, wenn man an die erste Natriumzinkuranylacetat-Fällung eine Behandlung mit salzsaurem 1-Butanol anschließt. Dadurch wird das mitgefällte Lithiumphosphat gelöst, während Natrium in krystallines NaCl übergeführt wird. Das restliche Kalium wird durch die zweite Zinkuranylacetat-Fällung abgetrennt. Die Streuung der Natriumwerte beträgt im Durchschnitt 1%, die maximale Streuung bis zu mehreren Prozent.

Man versetzt 5 ml Analysenlösung (mit 0,1—11 mg Na_2O) von Raumtemperatur in einem 50 ml-Zentrifugenrohr mit konischem Boden unter starkem Rühren mit Zinkuranylacetat-Lösung[6] (durch Zusatz von etwas NaCl mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt) und rührt nach 10 min nochmals, wobei man den Rührstab jedesmal mit möglichst wenig Reagens (etwa 1 ml) reinigt. Nach weiteren 30 min zentrifugiert man 10 min mit 2000 Umdrehungen/min und hält das Zentrifugenrohr während dieser Operationen nach Möglichkeit mit einer passenden Gummikappe bedeckt. Die überstehende Flüssigkeit filtriert man durch einen Borosilicatglas-Filtertiegel mittlerer Porenweite. Die dem Rohr noch anhaftende Flüssigkeit wird

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1279 (1949).
[2] Z. phys. Chem. **37**, 257 (1901).
[3] Diese Z. **60**, 400 (1921).
[4] Analyst **75**, 204 (1950).
[5] Analytic. Chemistry **22**, 575 (1950).
[6] I. M. Kolthoff, diese Zeitschrift **70**, 397 (1927).

mit 30 ml 95%igem Alkohol, der mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt und frisch filtriert ist, abgespült und ebenfalls filtriert. Bei Gegenwart von Salzen, die durch 95%igen Äthanol gefällt werden, wie z. B. Aluminiumverbindungen, läßt man dem Waschen mit Alkohol eine Dekantation mit 10 ml Zinkuranylacetat-Reagens vorangehen. Den Rückstand im Zentrifugenrohr verrührt man, je nach Menge, mit 12—30 ml von mit trockenem HCl-Gas gesättigtem 1-Butanol (21—23% HCl enthaltend; die Lösung ist in gut verschlossenen Borosilicatgläsern 4 Wochen haltbar), bedeckt das Rohr mit einer trockenen Gummikappe und einem kleinen Becherglas und läßt es in einem größeren, ebenfalls bedeckten Glas 1 Std möglichst kühl stehen. Dann zentrifugiert man etwa 20 min, dekantiert die Flüssigkeit möglichst vollständig in ein trockenes Becherglas und verwirft sie, wenn sie klar ist. — Den kleinen Niederschlag im Glasfrittentiegel löst man mit 10 Tropfen konz. Salzsäure, filtriert, wäscht mit 5 ml Wasser und gießt die gesamte Flüssigkeit in das Zentrifugenrohr. Dieses erhitzt man 10 min in kochendem Wasser. Die Lösung wird auf 5 ml, bei kleinen Na_2O-Mengen bis auf 2—3 ml eingedampft. Nach Abkühlung fällt man unter Rühren mit 20—25 ml Zinkuranylacetat-Lösung, die bei möglichst gleichmäßiger Zimmertemperatur aufbewahrt werden soll. Man läßt mit einem Uhrglas bedeckt 30 min stehen, wobei man mehrmals umrührt. Dann filtriert man durch einen Borosilicatglas-Filtertiegel großer Porenweite und wäscht Becherglas und Tiegel sorgfältig mehrmals mit kleinen Mengen der bereits erwähnten alkoholischen Waschlösung. Man trocknet 20 min bei 80°. Der Natriumoxydfaktor beträgt 0,02015. H. Mesech.

Zur Bestimmung von Natrium in kleinen Mengen verwendet B. S. Cyvina[1] die Fällung als $NaNi\,(UO_2)_3\,(C_2H_3O_2)_9 \cdot x\,H_2O$. Das Nickel in dem Komplexsalz wird anschließend colorimetrisch mit Dimethylglyoxim mit oder ohne Oxydationsmittel bestimmt.

Das Fällungsreagens wird durch Lösen von 7 g Uranylacetat und 20 g Nickelacetat in 94 ml Wasser und 6 ml Eisessig hergestellt. Die Lösung wird mit dem Natrium-Komplexsalz gesättigt. Zur vollständigen Fällung des Natriums in 0,02 bis 1,0 mg NaCl sind 2—3 ml Reagens ausreichend. Der Niederschlag wird nach 40 min filtriert, mit einer Mischung von 8,5 ml 95%igem Alkohol und 1,5 ml Eisessig gewaschen und in 2%iger Essigsäure gelöst. Zur aliquoten Menge Filtrat werden bis 20 ml Wasser, danach 1 ml 5%ige Citronen- oder Weinsäure, 0,5 ml alkoholische Dimethylglyoxinlösung und 1 ml 12%iger Ammoniaklösung gegeben. Die Lösung wird bis zur Bildung einer Rosafärbung geschüttelt und nach 1—2 min mit Wasser auf 30 ml verdünnt. Die Färbung wird mit Standardlösungen verglichen.

Zur Überführung in die Nickel(IV)-Dimethylglyoximverbindung wird die Komplexsalzlösung mit 1 ml 5%iger Citronen- oder Weinsäure versetzt, mit Wasser auf 15—18 ml verdünnt, danach setzt man 1 ml gesättigtes Bromwasser und anschließend 12%ige NH_4OH-Lösung tropfenweise bis zum Verschwinden der Bromfärbung zu. Hierauf versetzt man mit einem Überschuß von 1 ml Ammoniak, fügt 0,5 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung und Wasser bis zur Marke (25 ml-Meßkolben) zu, läßt 15 min stehen und vergleicht dann die Farbe mit Standardlösungen. Die Methode besitzt eine hohe Empfindlichkeit.

A. Trofimow.

Die von A. Barreto[2] vorgeschlagene *gravimetrische Bestimmung von Natrium* mit 1,3-*Dioxybenzol*-4,6-*disulfosäure* ist nach Feststellungen von Simonne Peltier[3] unbrauchbar, da das entstehende Natriumsalz sowohl in Wasser als auch in

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 139 (1949) [russisch].

[2] Rev. chim. ind. (Rio de Janeiro) **5**, 416 (1936); vgl. diese Z. **131**, 47 (1950).

[3] Analytica Chimica Acta **2**, 328 (1948).

Wasser-Alkohol- oder Wasser-Aceton-Gemischen für eine quantitative Methode zu leicht löslich ist. Der Niederschlag bildet sich auch nur mit Natriumchlorid. Auch für den qualitativen Nachweis von Natrium mittels Tüpfelmethode befriedigt das Reagens nicht. A. Eichler.

Zur Halbmikrobestimmung von Kalium scheidet D. Bourdon[1] Kalium-Ion als Kaliumnatrium-hexanitrito-kobaltat ab, löst den Niederschlag in warmer mit Schwefelsäure angesäuerter Dichromatlösung und bestimmt die zur Oxydation der Nitritgruppen nicht verbrauchte Chromsäure durch Titration mit Eisen(II)-sulfatlösung.

4 ml der schwermetall- und ammoniakfreien Kaliumsalzlösung bringt man in eine 20 ml fassende Zentrifugierröhre und fügt 0,1 ml Eisessig und tropfenweise 1 ml einer frisch bereiteten 25%igen Lösung von Natriumkobaltnitrit zu. Man mischt gut und läßt den Niederschlag sich absetzen (am besten über Nacht), zentrifugiert dann und hebert die Lösung ab. Nun wäscht man zuerst mit 5 ml 10%iger Essigsäure, dann ein- bis zweimal mit 96%igem Äthanol, indem man den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit schüttelt, hierauf zentrifugiert man und hebert die Flüssigkeit wieder ab. Man läßt die Röhre abtropfen, verjagt das Äthanol im Dampfbad, läßt erkalten, fügt zu dem gut trockenen Niederschlag 3 ml genau gemessener 0,1 n Chromschwefelsäurelösung (bereitet durch Auflösen von 5 g Kaliumdichromat in 1 l Schwefelsäure von 40 Vol% H_2SO_4-Gehalt), und erhitzt allmählich unter beständigem Schütteln auf etwa 80°, bis sich der Niederschlag völlig gelöst hat. Man überspült in einen Erlenmeyer-Kolben, kühlt ab, verdoppelt das Volumen durch Zufügen von kalter 50 Vol%iger Schwefelsäure, fügt 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung zu und titriert mit 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung.

Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $Co(NO_2)_6K_{1,83}Na_{1,17} \cdot nH_2O$. Danach ist 1 ml 0,1 n Chromsäurelösung 0,652 mg Kalium äquivalent. Der relative Fehler übersteigt bei Kaliummengen $>$ 1 mg nicht 3%. Die Methode ist zur Bestimmung von *assimilierbarem Kalium im Ackerboden* verwendbar.

R. Lang.

Zur Bestimmung von Rubidium neben Kalium in Carnalliten scheidet J. D'Ans[2] ein isomorphes Gemisch der Perchlorate beider Ionen ab, reduziert hiervon eine gewogene Menge durch Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoff-Strom und bestimmt in dem entstandenen Chloridgemisch die beiden Metalle auf indirektem Wege. Bei Abwesenheit von Sulfat ist die Bestimmung in 2 Std ausführbar.

Man kann das Perchloratgemisch, wie üblich, durch Eindampfen mit Perchlorsäure oder durch Aussalzen mit einer konzentrierten Natriumperchloratlösung[3] gewinnen. Bei dem letzten Verfahren braucht anwesendes Sulfat nicht vorher gefällt zu werden. Von dem bei 180° getrockneten Gemisch der Perchlorate wägt man 0,2—0,5 g in ein geräumiges Schiffchen aus Porzellan oder Quarzglas ein und bedeckt die Substanz mit ausgeglühtem reinen Sand. Man führt nun die Reduktion in einem einseitig ausgezogenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas durch Einleiten eines Stromes von trockenem HCl und vorsichtigem Erhitzen mit einem Schnittbrenner durch. Nach Beendigung der Reduktion erhitzt man gegebenenfalls noch die Spritzer im Rohr, schaltet den HCl-Strom ab, saugt zur Entfernung des Chlorwasserstoffs und der Feuchtigkeit unter mäßigem Erwärmen trockene Luft durch das Rohr und läßt abkühlen. Den Inhalt des Schiffchens löst man in Wasser, spült das Rohr mit wenig Wasser nach und bestimmt das Chlorid durch Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung oder durch Wägung als AgCl. —

[1] Chim. anal. **32**, 154 (1949).

[2] Angew. Chemie **62**, 118 (1950).

[3] J. D'Ans, Angew. Chemie **47**, 583 (1934); vgl. diese Z. **109**, 158 (1937).

Das Perchloratgemisch darf keine fremden Chloride (Bariumchlorid) oder Perchlorate (Ammoniumperchlorat) enthalten. Letzteres kann durch Erhitzen der Probe auf 250° zersetzt werden. Wird in der ursprünglichen Substanz Ammonium vermutet, dampft man die Lösung vor dem Zusatz von Perchlorat mit etwas überschüssigem reinstem Natriumhydroxyd ein.

Der Cäsiumgehalt der Carnallite beträgt im allgemeinen $1/_{100}$ des Rubidiumgehaltes und stört daher nicht merklich. Störungen ergeben sich nur, wenn der Cäsiumgehalt bei der fraktionierten Aufbereitung der Rubidiumsalze angereichert wurde. H. Mesech.

Zur Bestimmung von Lithium in aluminium-, magnesium- und erdalkalimetallhaltigen Lösungen fällt E. Bonnier[1] Aluminium und Calcium mit Schwefelsäure und Alkohol, entfernt im alkoholfrei gemachten Filtrat das Magnesium durch Bariumhydroxydfällung und bestimmt das Lithium endlich als *Lithiumzinkuranylacetat* nach der von C. C. Miller und F. Traves[2] angegebenen Methode. Dieses Verfahren gibt gute Resultate, wenn man eine vollständig gesättigte Lösung von Zink- und Uranylacetat als Reagens anwendet. Die mit Schwefelsäure und Alkohol sowie mit Bariumhydroxyd erhaltenen Niederschläge sind nach dem Auswaschen lithiumfrei.

Zur Abscheidung von Aluminium und Calcium dampft man die salzsaure Lösung möglichst weit, aber nicht zur Trockne ein und fügt nacheinander 1 ml konz. Schwefelsäure, 0,5 ml Wasser und 50—60 ml Alkohol zu. Der sich sofort bildende Niederschlag wird abfiltriert und mit 80—100 ml Alkohol ausgewaschen, bis darin spektralanalytisch kein Lithium mehr nachweisbar ist. Der Niederschlag kann zur Bestimmung von Aluminium und Calcium dienen.

Für die Abtrennung des Magnesiums dampft man die Lösung weitgehend ein und versetzt mit 20 ml einer 10%igen Lösung von $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Im Filtrat des sich augenblicklich abscheidenden Niederschlags, das nur noch Spuren Magnesium enthält, fällt man das überschüssige Barium mit Schwefelsäure; da auch reinstes Bariumhydroxyd geringe Mengen von Alkalien enthält, muß ein blinder Versuch ausgeführt werden. A. Eichler.

Sehr kleine Alkalimengen, die von Wasser aus dem Glas herausgelöst werden, können nach L. Domange[3] unter Zuhilfenahme von Pufferlösungen bestimmt werden, die so verdünnt sein müssen, daß ihr p_H-Wert durch die in Betracht kommenden Alkalimengen meßbar geändert wird. Die Beziehung p_H-Wert-Alkalikonzentration wird mit Standardlösungen genau festgestellt.

Das Verfahren wird zur Untersuchung des Angriffs von Wasser auf Ampullengläser und Glasflaschen empfohlen, die zur Aufnahme von Injektionslösungen bestimmt sind. Nach dem Codex français soll man diese Gefäße mit Wasser gefüllt auf 144° C erhitzen und in der Lösung das Alkali durch Titration mit 0,01 n Schwefelsäure und Bromthymolblau als Indikator bestimmen. Dieses Verfahren ist aber gegen Verunreinigungen des verwendeten Wassers sehr empfindlich. Demgegenüber ist das vom Verfasser vorgeschlagene Verfahren einfacher auszuführen. Man erhitzt mit den Pufferlösungen und vergleicht dann die Farbe mit Standardlösungen. In einer Tabelle sind die den ml 0,01 n Natronlauge entsprechenden p_H-Werte angegeben, so daß man aus der Farbe der gepufferten Lösung direkt ablesen kann, wieviel ml 0,01 n Lauge dies bei der Untersuchung des Glases nach der Codex-Methode entsprechen würde. Besonders einfach wird das Verfahren, wenn man sich damit begnügt festzustellen, ob der Wasserangriff unterhalb eines zulässigen Betrages bleibt, z. B. kleiner ist als 0,25 ml 0,01 n Lauge. Der zugehörige p_H-Wert

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (France) **31**, 804 (1949).

[2] J. Chem. Soc. **138**, 1395 (1936); vgl. diese Z. **109**, 273 (1937).

[3] Ann. Pharmac. Franç. **7**, 259 (1949).

beträgt 7,4. Wenn also die Pufferlösung nach dem Erhitzen weniger als $p_H = 7{,}4$ besitzt, entspricht das Glas den Bedingungen. Man benötigt folgende Reagenzien: I. doppelt destilliertes Wasser (p_H 6,0—7,0). — II. $^1/_{15}$ mol Puffergemische von Na_2HPO_4- und KH_2PO_4-Lösungen nach Sörensen. — III. $^1/_{50}$ mol Lösungen der unter II. genannten Phosphate. — IV. eine Bromthymolblau-Lösung, zur Hälfte verdünnt (0,02%), vollkommen neutral. — V. Eine Vergleichslösung von p_H 7,0, enthaltend 5 ml IV und 100 ml Puffergemisch II von p_H 7,0 in einem 250 ml-Kolben. — VI. Vergleichslösung von p_H 7,4, enthaltend 5 ml IV und 100 ml Puffergemisch II von p_H 7,4 in einem 250 ml-Kolben.

In einen 100 ml-Meßkolben gibt man I, fügt je 0,5 ml der II-Lösungen und 5 ml IV hinzu und ergänzt auf 100 ml mit I. In einem 250 ml-Kolben versetzt man diese Lösung tropfenweise mit der einen oder anderen III-Lösung bis zu einem p_H-Wert von 7,0, indem man mit der Bezugslösung V vergleicht. Unter Vakuum und Vermeidung des Lufteintritts in die Flüssigkeit füllt man die Ampullen, schmelzt sie zu und hebt eine als Muster für die Färbung bei p_H 7,0 auf. Die anderen Ampullen erhitzt man 1 Std im Autoklaven bei 140—144° C. Dann füllt man ebenso eine Ampulle mit der Bezugsfarblösung VI. Ist die Färbung der Lösung in der Ampulle nach dem Erhitzen geringer als die Bezugsfarblösung von p_H 7,4, so entspricht das Glas den gestellten Bedingungen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Wasser in Alkalihydroxyden erhitzt R. Jodl[1] 2—10 g des grob zerkleinerten Alkalis im Silberschiffchen in einem trockenen, CO_2-freien Luftstrom 10—20 min auf 350—450° C und fängt das entweichende Wasser in einem gewogenen, mit Silicagel beschickten U-Röhrchen auf. Die Gewichtszunahme des U-Röhrchen entspricht dem Wassergehalt. Das Ende der Wasserabgabe der Substanz erkennt man daran, daß die zunächst glänzende Oberfläche der Schmelze matt wird. Zu langes Erhitzen soll vermieden werden, weil das feuchte Silicagel sonst etwas Wasser an den trockenen Luftstrom abgeben könnte. A. Kurtenacker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Wasseruntersuchung. *Bestimmung der Farbe von getrübten Wässern.* W. L. Lamar[2] schlägt vor, Trübungen, deren Beseitigung infolge ihres kolloidalen Charakters oft durch Zentrifugieren allein nicht gelingt, mit Hilfe von Calciumchlorid niederzuschlagen, da dieses sich nach Erfahrungen des Verfassers als koagulierender Elektrolyt besonders eignet und auf die Eigenfärbung des Wassers ohne Einfluß ist. *Ausführungsweise:* Es werden je 100 ml des Wassers (in ursprünglicher Beschaffenheit oder, bei stärkeren Färbungen, kleinere Probenmengen, mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt) mit 1 ml einer Lösung von 300 g Calciumchlorid-Dihydrat in 500 ml Volumen, also mit 0,6 g $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ versetzt, gut durchmischt und bis zur völligen Klärung zentrifugiert. Die Dauer des Zentrifugierens hängt von der Beschaffenheit der Probe ab, jedoch ist 1 Std durchweg als ausreichend anzusehen. Mangels einer geeigneten Zentrifuge können die mit Calciumchlorid versetzten Proben auch durch einfaches Absitzen im

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **76**, 533 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 726 (1949).

Nessler-Cylinder geklärt werden, wozu dann allerdings je nach Art der Trübung 2—6 Tage erforderlich sind. Die in der einen oder der anderen Weise geklärte Probe ist zur Kontrolle stets noch mit einer Blindprobe mit destilliertem Wasser zu vergleichen und kann dann jedem üblichen Verfahren der Farbmessung unterworfen werden. R. Klockmann.

Über die Anwendbarkeit verschiedener Methoden der p_H*-Bestimmung zur Untersuchung industrieeller Abwässer* berichtet A. Evlanova[1]. Die tabellarisch zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die elektrometrische Methode der p_H-Bestimmung mit Wasserstoff-, Antimon- und Chinhydronelektrode für eine Reihe Abwässer der Leder-, Textil- und Celluloseindustrie, der galvanischen Zechen und Gasgeneratorbetriebe nicht anwendbar ist. Die Anwendung der Glaselektrode gibt in allen Fällen genaue Resultate. Eine orientierende p_H-Bestimmung kann in vielen Fällen colorimetrisch mit Isoamylalkohol als Lösungsmittel durchgeführt werden. A. Trofimow.

Für die Bestimmung der Gesamthärte von Wasser empfehlen G. Gad und M. Manthey[2] ein Verfahren, das auf der Titration mit 0,1 n Na_3PO_4-Lösung oder besser mit 0,1 n $Na_4P_2O_7$-Lösung (11,16 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ je Liter) *in der Siedehitze* beruht: $Na_4P_2O_7 + 2\ CaSO_4 = Ca_2P_2O_7 + 2\ Na_2SO_4$. Man titriert bis zur kräftigen Rotfärbung von zugesetztem Phenolphthalein. Dazu ist ein Überschuß an Maßflüssigkeit notwendig (etwa 0,4 ml), der vom Gesamtverbrauch abgezogen werden muß. Der Titer der Pyrophosphatlösung wird gegen $CaSO_4$-Lösung eingestellt. Man kann Härtegrade bis herab zu etwa 3 D. H. (deutschen Härtegraden) bestimmen. Die Werte stimmen mit den gravimetrisch oder nach Blacher ermittelten Zahlen bis auf wenige Zehntel D. H. überein. In reinen Magnesiumsalzlösungen erhält man um etwa 0,9 D. H. zu hohe Resultate. Wenn das untersuchte Wasser mehr als 300 mg/l Na_2SO_4 oder NaCl enthält, fallen die Ergebnisse ebenfalls zu hoch aus.

Nach J. Meyer[3] kann die Titration unter Verwendung eines Mischindicators aus gleichen Volumteilen Bromthymolblaulösung (Handelslösung) und 2%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung schärfer durchgeführt werden. Eine Indicatorkorrektur ist in diesem Falle nicht notwendig.

Arbeitsvorschrift: Bei Härten unter 10 D. H. kommen 100 ml, bei Härten über 10 D.H. 50 ml und über 84 D. H. 25 ml Untersuchungswasser zur Anwendung. Man bestimmt zunächst in bekannter Weise die Carbonathärte durch Titration mit 0,1 n Salzsäure und Methylorange als Indicator. Dann fügt man einen kleinen Überschuß an Salzsäure und zur Zerstörung des Methylorange-Farbstoffes 1 bis 2 Tropfen 0,02 n Natriumhypochloritlösung zu und kocht 5 min. Hierauf versetzt man die Lösung mit 5 Tropfen Bromthymolblaulösung und 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert siedend heiß mit 1%iger alkoholischer Kalilauge bis zum Farbumschlag in Blau. Hat man etwas übertitriert (Blaurotfärbung), so wird der Laugeüberschuß sehr genau mit Salzsäure weggenommen. Nun folgt die ebenfalls in der Siedehitze durchzuführende Titration mit der 0,1 n $Na_4P_2O_7$-Lösung. Man läßt die Maßflüssigkeit unter ständigem Umschwenken bis zur Blaufärbung zerfließen und nach mehrmaligem Erhitzen zum Sieden bis zum genauen Umschlag von Blau nach Blaurot. 1 ml 0,1 n $Na_4P_2O_7$-Lösung entspricht 2,8 Deutschen Härtegraden.

Um das Verfahren zur Untersuchung von Kaliabwässern brauchbar zu machen, die oft ebensoviel oder mehr Magnesium als Calcium enthalten, stellt man nach J. Meyer[3] den Titer der $Na_4P_2O_7$-Lösung gegen eine $MgCl_2$-$CaCl_2$-Lösung von

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1371 (1949).
[2] Gesundheitsingenieur **69**, 196 (1948).
[3] Gesundheitsingenieur **71**, 186 (1950).

56 D. H. ein. Dazu bereitet man Lösungen, die 2,19 g kryst. Calciumchlorid, bzw. 2,04 g kryst. Magnesiumchlorid im Liter enthalten, und kontrolliert ihren Gehalt mit $AgNO_3$-Lösung (1 ml = 1 mg Cl). 25 ml der Lösungen sollen 17,73 ml $AgNO_3$-Lösung entsprechen. Durch Zusammengießen gleicher Volumteile der Lösungen erhält man die $MgCl_2$-$CaCl_2$-Lösung von 56 D.H., von der wiederum 50 ml genau 10 ml der $Na_4P_2O_7$-Lösung entsprechen sollen.

Bei der Härtebestimmung mit der so eingestellten $Na_4P_2O_7$-Lösung sind die Resultate genau, wenn die Gesamthärte des Wassers zu gleichen Teilen aus Kalkhärte und Magnesiahärte besteht. Ist die Kalkhärte größer oder kleiner, so berechnet man den Korrekturfaktor nach der Gleichung: Faktor = 0,965 $+ \frac{0{,}07 : \text{Kalkhärte}}{\text{Gesamthärte}}$ und multipliziert damit die gefundene Gesamthärte.

J. Meyer gibt auch ein Verfahren der Sulfatbestimmung an, das im Anschluß an die Härtebestimmung durchgeführt werden kann. Man versetzt dazu die austitrierte Lösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge Bariumchloridlösung und titriert den Bariumüberschuß mit der $Na_4P_2O_7$-Lösung zurück. Um brauchbare Resultate zu erhalten, muß die Menge Bariumchloridlösung dem Sulfatgehalt angepaßt werden und es müssen gewisse Korrekturen durchgeführt werden. Hierüber sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Kurtenacker.

Über die Haltbarkeit von Dinatrium-dihydrogen-aethylendiamin-tetraacetat (Dinatrium-dihydrogen-versenat)-Lösungen, wie sie zur Bestimmung der *Gesamthärte von Wasser* nach Schwarzenbach von H. Diehl, Ch. A. Goetz und Hach[1] verwendet werden, haben Ch. A. Goetz, F. C. Loomis und H. Diehl[2] Untersuchungen angestellt. Die Lösungen verlieren danach bei einem p_H-Wert von 5 in Gallon-Weichglasbehältern (etwa 4 l) im Verlaufe von 4 Monaten weniger als 1% ihres Wirkungswertes. Man erhält Lösungen dieser Art (p_H-Wert 4,25 bis 5,0) durch Lösen von 16 g analysenreinem pulverisiertem Dinatrium-dihydrogenversenat in 4 l dest. Wasser unter Zusatz von 20 ml 0,1 m Magnesiumchloridlösung.

Die Bestimmung wird ausgeführt, indem man die Wasserprobe mit Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchloridpufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid in 570 ml konz. Ammoniak gelöst und auf 1 l aufgefüllt) unter Zusatz einiger Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung (5 g einer Mischung von 1 Teil Eriochromschwarz T und 9 Teilen Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml Methylalkohol gelöst) auf einen p_H-Wert von 10 bringt. Der Farbstoff bildet mit Magnesium-Ion eine weinrote, schwach dissoziierte Verbindung. Mit fortschreitendem Zusatz von Dinatriumdihydrogenversenat wird erst das Calcium als ganz schwach dissoziiertes Versenat gebunden, dann das freie Magnesium. Am Ende der Titration wird das Magnesium aus der roten Magnesium-Eriochromschwarzverbindung gelöst, wobei ein scharfer Farbumschlag von Weinrot nach Hellblau eintritt. Zur Einstellung der Versenatlösung dient eine unter Kohlendioxydausschluß aufbewahrte Lösung von 16,6 g Calciumchloriddihydrat in 12 l dest. Wasser, die ebenso lange haltbar ist wie die Versenatlösung.

Eine neue Methode der Anreicherung und mikromaßanalytischen Bestimmung des Lithiumions, besonders in Mineralwässern, teilen H. Ballczo und J. Sinabell[3] mit. Das Verfahren beruht auf der fällungschromatographischen Anreicherung des Lithiums als Aluminat in einer mit Lauge vorbehandelten Aluminiumoxydsäule im p_H-Bereich von 12,5—12,6. Aus der mit Natriumcarbonat und

[1] J. Amer. Waterworks Assoc. **42**, 40 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 798 (1950).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 178 (1950).

Natronlauge auf diesen p_H-Wert gebrachten Lösung fallen die Hydroxyde bzw. Carbonate anderer Ionen mit Ausnahme der Alkalien bereits aus. Da das gute Gelingen der Methode vom Einhalten einer bestimmten Konzentration an Lithium abhängt, ist das Wasser nach etwa erforderlicher Voruntersuchung durch Eindampfen oder Verdünnen auf eine Konzentration von etwa 200 μg Lithium in 2 l zu bringen. Das in der Säule von 50 mm Länge und 20 mm Durchmesser angereicherte Lithium wird mit 2 n Salzsäure eluiert, die Hauptmenge der anderen Alkalien aus dem Abdampfrückstand durch Behandeln mit wasserfreiem, mit Salzsäuregas gesättigtem Dioxan abgetrennt. Der Abdampfrückstand der Dioxan-Salzsäurelösung wird mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak weitgehend abgestumpft und daraus mit 4%iger essigsaurer Oxinlösung ein Rest Eisen und Aluminium ausgefällt. Aus dem Filtrat entfernt man den Oxinüberschuß und die Ammoniumsalze durch Erhitzen auf 250—300°. Das durch nochmaliges Eindampfen mit Salzsäure gewonnene, noch unreine Lithiumchlorid zieht man wiederholt mit Dioxan aus und dampft die Dioxanlösungen ein. Das Lithiumchlorid führt man in das Sulfat über und wägt es als solches oder man führt es durch Abrauchen und Glühen mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 60—70 mg Borsäure in das Borat über und titriert dieses mit 0,002 n Salzsäure gegen Methylrot-Methylenblauindikatormischung. Den Titer der Salzsäure bestimmt man gegen aus Kaliumjodat und Borsäure hergestelltes Kaliumborat[1]. Einzelheiten der Durchführung sind aus der Originalarbeit zu ersehen.

Die photometrische Phosphatbestimmung in Kühl- und Kesselspeisewasser als Phosphormolybdänsäurekomplex läßt sich nach M. Zimmermann[2] auch in Gegenwart von Eisen und Kieselsäure durchführen, wenn man statt in alkalischer Lösung mit Hydrochinon in saurer Lösung mit Metol reduziert. Ein Zusatz von Bisulfit macht den Einfluß kleiner Kieselsäuremengen (0,4 mg SiO_2/l) unwirksam und verstärkt die Reduktionswirkung des Metols. Ohne Bisulfitzusatz sind die Färbungen viel weniger intensiv. Bei Gegenwart größerer Mengen an Kieselsäure, etwa 50—100 mg/l, kann der Kieselsäure-Molybdänkomplex durch Wein- oder Citronensäure zerstört werden. Größere Mengen an diesen Säuren dürfen aber nicht zugegeben werden, da bei mehr als 20 mg/20 ml auch der Phosphorsäure-Molybdänkomplex zerstört wird.

Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man zu 20 ml des zu untersuchenden Wassers nacheinander 0,1 ml 20%ige Citronensäurelösung, 0,4 ml Bisulfitlösung (35 g $Na_2S_2O_5$/100 ml), 0,8 ml Ammoniummolybdätlösung (50 g $(NH_4)_2\,MoO_4$ und 50 ml konz. Schwefelsäure im l) und 0,8 ml Metollösung (20 g Metol und 1 ml konz. Schwefelsäure im l) zusetzt. Als Vergleichslösung dienen 20 ml destilliertes Wasser mit denselben Zusätzen. Nach 30 min mißt man mit dem Filter S 72 des Pulfrich-Photometers in 50 oder 250 mm Schicht (Mikroküvette) die Extinktion. Metaphosphat muß zuvor wie üblich in Orthophosphat übergeführt werden.

Verbesserungen der *maßanalytischen Bestimmungsmethoden von Bromid und Jodid in Mineralwässern* nach J. H. van der Meulen[3] bzw. J. v. Weszelszky[4],

[1] Ballczo, H., und J. Sinabell: Mikrochemie **34**, 404 (1949); vgl. diese Z. **131**, 209 (1950).

[2] Angew. Chem. **62**, 291 (1950); vgl. hierzu M. Zimmermann: Angew. Chem. **55**, 28 (1942); H. Rudy und K. R. Müller: Angew. Chem. **60**, 280 (1948).

[3] Chem. Weekbl. **28**, 82 (1931); vgl. diese Z. **91**, 46 (1933); D'Ans, J., und P. Höfer: Angew. Chem. **47**, 71 (1934); vgl. diese Z. **113**, 453 (1938).

[4] Diese Z. **39**, 81 (1900); s. a. L. W. Winkler: Z. angew. Chem. **28** I, 477 (1915); vgl. diese Z. **61**, 69 (1922).

die in der jodometrischen Titration der zu Bromat und Jodat oxydierten Halogenide bestehen, schlägt W. Rothe[1] vor. Bezüglich der *Bromid*bestimmung haben praktische Versuche ergeben, daß die Oxydationswirkung von unterchloriger Säure bei einem p_H-Wert von 6—7 besser ist als bei dem bisher eingehaltenen von 4,5. Auch der von v. d. Meulen empfohlene Natriumchloridzusatz wirkt sich ungünstig aus, weil nach der Gleichung $H^+OCl^- + H^+Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$ dadurch eine Verminderung der Hypochlorit-Ionenkonzentration und damit des Oxydationswertes eintritt. Außerdem enthält selbst analysenreines Natriumchlorid noch bis zu 0,01% Bromid, was eine nachteilige Erhöhung des Blindwertes bedeutet. Der Verfasser gibt folgende tabellarische Arbeitsvorschrift für verschiedene Bromidmengen an. Jodid wird mitbestimmt und muß gemäß dem in einem besonderen Versuch festgestellten Resultat abgezogen werden.

	I	II	III
1. Bestimmungsmenge	1—5 mg Br^- in 20 ml	0,1—1 mg Br^- in 10 ml	10-100 μg Br^- in 5 ml
2. Puffermischung	0,6 g	0,3 g	0,2 g
3. Hypochlorit	4 ml	2 ml	1 ml
4. Molybdat	1 Tropfen	1 Tropfen	1 Tropfen
5. Formiat	0,4 ml	0,2 ml	0,1 ml
6. Auffüllen mit Wasser auf:	40 ml	20 ml	10 ml
7. 25%ige Schwefelsäure	9 ml	4,5 ml	2 ml
8. Kaliumjodid	0,5 g	0,25 g	0,1 g
9. Titrieren mit Na-thiosulfat	0,0055 oder 0,01 n	0,002 oder 0,005 n	0,001 oder 0,002 n
10. Genauigkeit	mindestens 0,5%	mindestens 1%	1—4%

Die Puffermischung besteht aus gleichen Teilen Mononatriumdihydrogenphosphat und Dinatriummonohydrogenphosphat, der p_H-Wert der Lösung wird mit Indicatorpapier nachgeprüft. Gegebenenfalles muß das Verhältnis der Puffersalze geändert werden. Das Hypochlorit wird dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von 8,8 g Natriumhydroxyd in 150 ml Wasser bis zu einer Gewichtszunahme von 7,1 g. Die Lösung ist nicht haltbar und muß jeweils frisch bereitet werden. Nach dem Hypochloritzusatz erwärmt man langsam auf 70°, läßt 5—10 min bei dieser Temperatur reagieren, gibt 1 Tropfen gesättigte Ammoniummolybdatlösung und die angegebene Menge 50%ige Natriumformiatlösung zu und erhitzt zum Sieden, bis die entweichenden Dämpfe Kaliumjodid-Stärkepapier nicht mehr bläuen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, wodurch eine reduzierende Wirkung der Ameisensäure nach dem Ansäuern auf das Bromat verhütet wird. Durch den darauf folgenden Zusatz der Schwefelsäure wird die Lösung etwa 1 n. Bezüglich des Stärkezusatzes bei der Titration können wegen der Verschiedenartigkeit der zur Verfügung stehenden Sorten bestimmte Angaben nicht gemacht werden. Wenn die Färbung violett statt kornblumenblau und der Umschlagspunkt unscharf ist, dann ist die Stärkelösung unsachgemäß bereitet, z. B. zu stark erhitzt, oder die Säurekonzentration war zur Zeit des Stärkezusatzes zu hoch. Durch rechtzeitiges Verdünnen kann der Fehler behoben werden. Unbedingt zu berücksichtigen ist der Blindwert, den man durch Ausführung eines Analysenganges unter Verwendung von destilliertem statt von bromidhaltigem Wasser erhält.

[1] Pharmazie **5**, 68 (1950).

Die *Jodidbestimmung* läßt sich in ganz ähnlicher Weise wie die Bromidbestimmung durchführen, nur wird die Oxydation mit Hypochlorit nicht in gepufferter, sondern in schwach schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Das überschüssige Oxydationsmittel und frei gewordenes Brom werden in schwefelsaurer Lösung mit Natriumformiat reduziert, nicht aber das gebildete Jodat. Bei der in der Tabelle gegebenen Arbeitsvorschrift entfällt also der Zusatz der Puffermischung und die Reihenfolge des auszuführenden Operationen wird 1, 7, 3, Erhitzen, 4, 5, Kochen, Abkühlen, 6, 8, 9. Die Oxydation des Jodids erfordert weniger Hypochlorit als die des Bromids, entsprechend kann auch der Formiatzusatz vermindert werden.

Bezüglich störender Substanzen ist zu bemerken, daß Nitrit durch Hypochlorit zu nichtstörendem Nitrat oxydiert wird; beim Eindampfen nitrithaltiger Lösungen mit viel freier Kohlensäure könnte aber freies Jod entweichen, weshalb solche Lösungen mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht werden müssen. Hierdurch wird auch störendes Eisen ausgeschieden. Ammoniumsalze reagieren mit Hypochlorit, weshalb man zum Alkalischmachen nicht Ammoniak verwenden soll. Arsenat-Ion stört nicht, da es durch Formiat reduziert wird. Organische Substanzen werden so weitgehend zerstört, daß die Bestimmung selbst noch in einem Wasser, das pro Liter 500 mg Kaliumpermanganat verbraucht, ausgeführt werden kann. A. Eichler.

H. Schroeder[1] empfiehlt *zur Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser und Abwasser* das Verfahren von H. Stamm[2], das auf der Oxydation der organischen Stoffe mit Permanganat in stark alkalischer Lösung bei Raumtemperatur und in Anwesenheit eines Überschusses an $BaCl_2$-Lösung beruht. Permanganat wird dabei zu Manganat reduziert, das sich als Bariummanganat abscheidet. Der Permanganatüberschuß wird mit Formiat zurücktitriert. Schroeder setzt vor der Rücktitration $BaSO_4$ zu, um die Fällung von Bariummanganat zu beschleunigen. Eine ausführliche Arbeitsvorschrift, die aber nicht wesentlich von der von Stamm angegebenen abweicht, erläutert die Durchführung des Verfahrens. A. Kurtenacker.

Die Reinheit und den Substitutionsgrad von Na-Carboxymethylcellulose (NaCMC) ermitteln A. Z. Conner und R. W. Eyler[3] durch Fällung der Carboxymethylcellulose als Kupfersalz und jodometrische Bestimmung des Kupfers im Niederschlag. Um ein flockiges, gut filtrierbares und leicht auswaschbares Fällungsprodukt mit 1 Cu auf 2 Carboxylgruppen zu bekommen, müssen die Bedingungen, vor allem der p_H-Wert, genau eingehalten werden. Die Methode eignet sich am besten für verhältnismäßig reine Produkte in den üblichen Viscositätslagen und Substitutionsgraden. Anorganische Verunreinigungen, außer Phosphat, stören nicht. Die Fehlerbreite liegt beim Reinheitsgrad zwischen 0,5 und 1%, beim Substitutionsgrad bei 0,03 Einheiten.

0,25 g gepulverte und bei 100—105° getrocknete Na-Carboxymethylcellulose werden in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen mit Methanol durchfeuchtet, einige min stehengelassen, portionsweise unter kräftigem Schütteln mit insgesamt 50 ml Wasser und zuletzt mit 3 ml 0,5 n Natronlauge versetzt und geschüttelt, bis sich die Probe gelöst hat. Hierzu fügt man 2 Tropfen Methylrot-Indikator, konz. Salzsäure bis zum Umschlag nach rot und noch 2—3 Tropfen im Überschuß. Daneben gibt man in ein 400 ml-Becherglas 75 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 25 ml Methanol und 2 Tropfen konz. Salzsäure,

[1] Gesundheitsingenieur **71**, 220 (1950).
[2] Angew. Chem. **48**, 150 (1935); vgl. diese Z. **103**, 138 (1935).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1129 (1950).

taucht einen Rührer und die Elektroden eines p_H-Meßgerätes hinein und läßt dazu unter lebhaftem Rühren die Carboxymethylcelluloselösung langsam einlaufen. Die Mischung soll etwa p_H 2,5 besitzen. Durch tropfenweisen Zusatz von 3%igem Ammoniak bringt man auf p_H 4,0—4,1. Dabei fällt das Kupfersalz der Carboxymethylcellulose in bläulichweißen Flocken aus. Man läßt es 20—30 min absitzen, dekantiert, saugt es auf einem Glassintertiegel ab, wäscht zuerst mit Methanol-Wasser 1 : 1, dann mit Methanol allein, trocknet 2 Std bei 100—105° und wägt (gefunden *a* g Cu-Carboxymethylcellulose, CuCMC).

Zur Cu-Bestimmung löst man den Niederschlag in 15 ml heißer konz. Salpetersäure, fügt 10 ml konz. Schwefelsäure hinzu und kocht unter evtl. Nachgeben von HNO_3 bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz. Nach Vertreiben der Salpetersäure muß eine klare, grüne Lösung vorliegen. Man verdünnt mit 50 ml Wasser, versetzt mit konz. NH_3 (60—70 ml), bis eben der tiefblaue Cu-Komplex entstanden ist, und säuert mit 5 ml Eisessig schwach an (p_H 3,5—4,0). Auf Zusatz von 5—7 g KJ scheidet sich Jod aus, das man mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Kurz vor Schluß fügt man 2 g Kaliumrhodanid hinzu und titriert mit Stärkelösung als Indikator auf farblos. (Verbrauch *b* ml $Na_2S_2O_3$-Lösung.) Die Thiosulfatlösung stellt man gegen eine schwefelsaure Lösung von 1 g Elektrolytkupfer im l ein. (1 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung entspreche *c* g Cu.)

$$\text{Kupfergehalt des CuCMC-Niederschlages: } C = \frac{b \cdot c}{a}\ \text{g Cu};$$

$$\text{Substitutionsgrad (S.G.)} = \frac{162\,C}{32 - 89\,C}\ ;\ \text{Reinheitsgrad,}$$

$$(\%\,\text{NaCMC}) = \frac{a \cdot \frac{\text{NaCMC}}{\text{CuCMC}} \cdot 100}{\text{Einwaage}}\ ;\ \text{hierin ist}\ \frac{\text{NaCMC}}{\text{CuCMC}} = \frac{162 + 80\,(\text{S.G.})}{162 + 89\,(\text{S.G.})}\ .$$

F. Neumann.

Mit der Herstellung von Kupferoxydammoniak-Lösungsmittel und Cellulose-Lösungen befassen sich H. F. Launer und W. K. Wilson[1]. Die Verwendung von Kupferoxydammoniaklösungen zur Bestimmung der Viscosität von Cellulosen hat den Nachteil, daß diese Lösungen sauerstoffempfindlich sind und die Herstellung des Kupferoxydammoniaklösungsmittels umständlich ist. Zur Ausschaltung des Cellulose-Abbaus wurde von verschiedenen Autoren Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupfer(I)-chlorid vorgeschlagen. Eigene Versuche der Verfasser zeigten, daß in beiden Fällen die gleichen Resultate erzielt wurden wie beim Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre, in der massenspektroskopisch kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte. Zur Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung wird gewöhnlich Luft durch Ammoniaklösung, in der sich metallisches Kupfer befindet, durchgeblasen. Die Untersuchungen ergaben keinen Vorteil dieser Lösung gegenüber der auf einfachere Weise aus Kupferhydroxyd und Ammoniumhydroxyd hergestellten. Dabei soll das Ammoniumhydroxyd gekühlt werden, ehe es dem Kupferhydroxyd zugesetzt wird, das dann unter Rühren gelöst wird. Der Ammoniakgehalt der Lösung ist auf 240 g/l einzustellen, da die erhaltenen Polymerisationsgrade stark von der Ammoniakkonzentration abhängen, während der Kupfergehalt sich in einem Bereich von 10—18 g/l als ohne Einfluß erwies. Für die Herstellung der Celluloselösungen wird folgende Vorschrift gegeben: Zu 0,231 g Cellulose werden in einen Erlenmeyer-Kolben 10—20 Stückchen sauberer Kupferdraht von 1 cm Länge und 2—4 mm Durchmesser sowie 0,4 g Kupfer(I)-chlorid gegeben. Dazu kommen 50 ml Kupferoxydammoniaklösung. Die Substanz wird durch Schütteln in Lösung gebracht. H. Haas.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 455 (1950).

Eine „Schnellbestimmung der Cellulose-Viskosität nach der Nitrierungsmethode" beschreiben W. J. Alexander und R. L. Mitchell[1]. Die für wissenschaftliche Arbeiten viel gebrauchte Cellulose-Viscositäts-Bestimmung am Nitrat hat sich trotz vieler Vorteile für den Gebrauch als Betriebs-Kontroll-Methode bis jetzt nicht eingeführt, hauptsächlich wegen ihrer Umständlichkeit. Verfasser beschreiben deshalb ein Verfahren, das eine solche Bestimmung in 2—3 Std durchzuführen gestattet. Dazu gehört vor allem die Überführung des Ausgangsmaterials in dünne Scheiben von 40 mm ∅, die in dieser Form den ganzen Prozeß durchlaufen und die Verwendung einer verhältnismäßig niedrigviscosen Nitriersäure (64% HNO_3, 26% H_3PO_4, 10% P_2O_5). Auswaschen und Trocknen läßt sich an den dünnen Blättern sehr rasch durchführen. Gelöst wird in Äthylacetat zu einer 0,5%igen Lösung, von der ein Teil auf das 10fache verdünnt zur Vicositätsbestimmung verwendet wird. Die Errechnung des Durchschnittspolymerisationsgrades aus den Daten der Viskositätsmessung erfolgt in der üblichen Weise, die näher beschrieben wird. Zum Schluß werden einige Werte für Polymerisationsgrade von Cellulosematerialien angegeben, die von 3800 für Chloritgebleichte Baumwoll-Linters, bis 350 für handelsübliche Kunstseide reichen. H. Haas.

Zur Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien stellte Th. Kleinert[2] an reinen Furfurollösungen fest, daß bei der Titration mit Bromid-Bromatlösung 2,28 Atome Brom pro Mol Furfurol verbraucht werden. Durch gravimetrische Bestimmung der gleichen Lösungen mit Barbitursäure wurden 96,6 bis 98,99% der Einwaage gefunden. Als dritte Furfurol-Bestimmungsmethode diente die Colorimetrie des Reaktionsproduktes mit Anilin, wozu eine Methode von R. G. Stillings und B. L. Browning[3] etwas abgewandelt wurde. Bei der Anwendung der drei Methoden auf zahlreiche Zellstoffproben wurde nur bei Furfurolwerten über etwa 2% Übereinstimmung erzielt. Bei titrimetrischen und colorimetrischen Werten unter 2% trat keine Ausfällung mit Barbitursäure mehr ein, was auf die Bildung von Oxymethylfurfurol zurückzuführen ist. Dieses bildet sich auch aus reiner Baumwolle und Glucose unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung und zwar bei der Destillation mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach G. Jayme und P. Sarten[4] in etwas geringerer Menge (0,6%—0,7%) als bei der Destillation mit 13%iger Salzsäure nach Tollens (0,6%—0,9%). Wie in der nachfolgenden Veröffentlichung „*Zur gravimetrischen Pentosanbestimmung in Cellulosematerialien mittels Barbitursäure*" von Th. Kleinert[5] gezeigt wird, wirkt dieses Oxymethylfurfurol fällungshemmend bei der Furfurolbestimmung mit Barbitursäure, worauf es zurückzuführen ist, daß bei Furfurolwerten unter 2% überhaupt keine Fällung mehr eintritt, wenn gleichzeitig Oxymethylfurfurol zugegen ist. Erst oberhalb 2,0%—2,5% Furfurol tritt keine Fällungsbehinderung mehr auf, so daß die drei Methoden übereinstimmende Werte ergeben. Bei Stoffen mit sehr geringen Pentosan-Gehalten muß deshalb bei titrimetrischer oder colorimetrischer Bestimmung stets der Furfurol-Wert einer entsprechenden Glucosemenge abgezogen werden, wobei die Celluloseprobe — um gleiche Verhältnisse zu schaffen — zunächst zu verzuckern ist. Es ergab sich auf diese Weise, daß Alphacellulosen gut aufgeschlossener Zellstoffe nur 0,1%—0,2% Furfurol liefern.

H. Haas.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1497 (1949).
[2] Monatsh. Chem. (Wien) **80**, 346 (1949).
[3] Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **12**, 499 (1940).
[4] Naturwissenschaften **28**, 823 (1940).
[5] Monatsh. Chem. (Wien) **80**, 356 (1949).

Zur Bestimmung von Celullose in Stroh-Holocellulose benutzen G. A. Adams und A. E. Castagne[1] ein Verfahren, das von E. F. Kurth und G. J. Ritter[2] für Hölzer beschrieben wurde. Es beruht auf einer schwachen Hydrolyse der Holocellulosen. Die Hydrolyse-Bedingungen mußten allerdings gemildert werden, um ebenso wie bei den Hölzern zu einer Cellulose-Fraktion zu kommen, die mengenmäßig mit der Cross- und Bevan-Cellulose übereinstimmt. Untersuchungen an Weizenholocellulose führten zur Festlegung folgender Hydrolyse-Bedingungen: 0,5%ige Schwefelsäure, 100°, 1 Std. Damit ergaben sich bei Weizen-, Hafer-, Roggen- und Flachsstroh Cellulosewerte von 56,1%, 52,7%, 55,2%, 52,3%, während die Mengen an Cross- und Bevan-Cellulose 56,2%, 52,0%, 55,6% und 52,8% betrugen. Trotz dieser befriedigenden mengenmäßigen Übereinstimmung waren aber bei den Getreidestroharten in den hydrolysierten Holocellulosen die Asche- und Ligningehalte höher und der Pentosangehalt um $^1/_4$ niedriger als in den Cross- und Bevan-Cellulosen. Beim Flachsstroh lagen die gleichen Verhältnisse vor, bis auf die Asche, die in den beiden Cellulosefraktionen in etwa derselben Menge vorkam. Die Alphacellulose-Werte stimmten bei den Getreidestroharten für hydrolysierte Holocellulose und Cross- und Bevan-Cellulose gut überein, beim Flachsstroh waren sie in der hydrolysierten Holocellulose geringer. In der nicht hydrolisierten Holocellulose wurden in allen Fällen etwas höhere Alphacellulose-Werte gefunden. Die Cellulose-Bestimmung durch Hydrolyse der Holocellulose hat den Vorteil, daß hintereinander an dem gleichen Muster Holocellulose, Cellulose und Alphacellulose bestimmt werden können. H. Haas.

Bei der Bestimmung des Lignins in Getreidestroh untersuchten G. A. Adams und A. E. Castagne[3] den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration, die üblicherweise 72% beträgt. Es zeigte sich, daß verschiedene Getreidestroh-Arten mit dieser Konzentration die niedrigsten Ligningehalte (16,83—19,18%) ergaben innerhalb des Konzentrationsbereichs von 64—80%iger H_2SO_4. Zugleich hatten die mit 72%iger Schwefelsäure gewonnenen Lignine jeweils den höchsten Methoxylgehalt (13,7—15,7%), was von K. Freudenberg und Th. Ploetz[4] als Kennzeichen des richtigen Ligninwertes gefordert wird. Nur bei Haferstroh zeigte das mit 76%iger H_2SO_4 gewonnene Lignin einen um 0,1% höheren Methoxylwert. Im Hydrolysat wurden ebenfalls bei 72—76%iger Schwefelsäure die höchsten Gesamtzucker- und Pentosanwerte gefunden. Mit 42%iger Salzsäure ergaben sich um 2—3% niedrigere Lignin-Werte. Bei den mit 1%iger Salzsäure vorbehandelten Stroh-Proben gingen die Unterschiede auf etwa 1% zurück. Die HCl-Lignine hatten dabei nahezu die gleichen Methoxyl-Gehalte wie die H_2SO_4-Lignine, so daß mit Salzsäure etwas geringere Lignin-Methoxyl-Mengen erfaßt wurden. Verfasser halten deshalb bei Getreidestroharten die mit 72%iger H_2SO_4 erhaltenen Ligninwerte für die richtigsten. H. Haas.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Als einfache und schnell durchzuführende Analysenmethode für Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen in biologischem Material verwenden A. O. Gettler und S. Kaye[5] den Reinsch-Test. An einer Kupferspirale, die in die siedende, angesäuerte Untersuchungslösung gebracht wird, schlagen sich die vorhandenen

[1] Canad. J. Res. Sect. B **27**, 907 (1949).
[2] J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2720 (1934).
[3] Canad. J. Res. Sect. B. **27**, 915 (1949).
[4] Ber. dtsch. Chem. Ges. **73**, 754 (1940).
[5] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 146 (1950).

Metalle nieder. Zu 20 g des Untersuchungsmaterials — Gewebe, Mageninhalt oder Harn — werden in einen 50 ml-ERLENMEYER-Kolben 4 ml konz. Salzsäure gegeben. Bei Untersuchung von Geweben gibt man außerdem 10 ml Wasser hinzu. Eine Kupferspirale, hergestellt aus Drahtnetz, das man in einer Länge von 20 Maschen fest um einen Glasstab wickelt, bringt man dann in den Kolben und läßt den Inhalt ungefähr 1 Std sieden. Das Volumen wird durch gelegentliche Zugabe von 10%iger Salzsäure konstant gehalten. Nach Ablauf der Stunde entfernt man die Spirale und wäscht sie mit Wasser. Ein silberner Belag deutet auf Quecksilber hin, eine dunkle Verfärbung auf Antimon, Arsen, Wismut, Selen, Schwefel oder Tellur, bzw. auf mehrere dieser Substanzen. Auch wenn kein sichtbarer Belag der Spirale vorhanden ist, sollte die Analyse auch durchgeführt werden, da geringe Substanzmengen keine sichtbare Färbung geben.

Die *Quecksilberbestimmung* wird nach der Methode von A. O. GETTLER[1] durchgeführt. Ein kleines, mit 2 Tr. einer Suspension von Kupferjodid (5 g $CuSO_4$ und 3 g $FeSO_4$ wasserfrei, mit Alkohol gefällt werden in 10 ml Wasser gelöst, und unter Rühren werden 7 g KJ in 50 ml Wasser hinzugegeben; der gewaschene Niederschlag wird mit etwas Wasser versetzt und in dunkler Flasche aufgehoben) angefeuchtetes Filter wird auf ein Uhrglas gelegt, die Kupferspirale darauf gebracht und mit einem zweiten Uhrglas bedeckt. Falls Quecksilber anwesend war, entwickelt sich eine lachsfarbene Tönung (Quecksilberkupferjodid), deren Intensität von der Quecksilberkonzentration abhängig ist. Eine Serie von Standardfärbungen mit Lösungen von 0,020 mg bis 0,20 mg Hg, in gleicher Weise hergestellt, erlaubt es, den Quecksilbergehalt des Untersuchungsmaterials zu bestimmen. Für genauere quantitative Bestimmungen wird das Dithizonverfahren empfohlen.

Zur *Wismutbestimmung* wird die Spirale von dem anhaftenden Kupferjodid befreit, in ein kleines Reagensglas gebracht, in das man zur Lösung des Wismuts 1 ml 5%ige Natriumsulfitlösung und 1 ml 15%ige Salpetersäure gibt. Nach etwa 5 min ist bei häufigem Schütteln das Metall gelöst. Arsen und Antimon gehen unter diesen Bedingungen nicht in Lösung. Nachdem die Spirale mit einem hölzernen Instrument entfernt ist, wird die Lösung in dem Reagensglas mit 1 ml Wasser und 1 ml Chinin-Kaliumjodidreagens (1 g Chininsulfat in 100 ml einer 0,5%igen Salpetersäure + 2 g KJ) versetzt. Die resultierende Suspension von Chininwismutjodid wird mit entsprechend hergestellten Standardansätzen mit 0, 0,010, 0,020, 0,040, 0,070 und 0,100 mg Wismut verglichen. 0,01 mg Bi verursachen eine leichte Trübung und eine schwache Orangefärbung. Bei höherer Konzentration nehmen Trübung und Färbung zu. Die durch Vergleich ermittelten Werte müssen mit einem empirischen Faktor von 1,333 multipliziert werden.

Für die *Antimonbestimmung* wird die Spirale durch Abspülen mit Wasser gereinigt und in ein kleines Reagensglas gebracht. Nachdem man 0,5 ml einer 10%igen Kaliumcyanidlösung hinzugegeben hat, schüttelt man 5 min lang kräftig. Arsen, Selen, Tellur oder Schwefel gehen bei dieser Behandlung in Lösung, Antimon nicht. Die Spirale wird mit wenig Wasser abgespült und sofort zur Sb-Bestimmung nach einer modifizierten GUTZEIT-Methode nach S. KAYE[2] verwendet. Das zum Nachweis verwendete Filterpapier wird mit einer 5%igen Lösung von Silbernitrat angefeuchtet.

Zur *Bestimmung von Arsen, Selen, Tellur und Schwefel* dient die oben bereitete Cyanidlösung. Die vom Sb befreite Spirale wird wieder in die Lösung als Katalysator gebracht, die jetzt mit 4 Tr. Äthanol und 5 Tr. Cadmiumacetat-Reagens (Lösung von 2,5 g Cd-Acetat in 20 ml Eisessig, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt)

[1] Amer. J. of clin. Path. **8**, 161 (1938).
[2] Amer. J. of clin. Path. **14**, 36 (1944).

versetzt wird. Ein orangefarbener Niederschlag zeigt Selen, ein schwarzer Tellur und ein gelber Schwefel an. Diese 3 Elemente können nicht nebeneinander, aber in Gegenwart von Hg, Sb, Bi und As bestimmt werden. Diese Cd-Probe zeigt Mengen von 0,05 mg an. Soll der Gehalt an Selen oder Tellur angenähert quantitativ bestimmt werden, sollte ein weiterer Ansatz von 20 g Untersuchungsmaterial mit nur 0,25 ml konz. Salzsäure bereitet werden. Denn bei stark saurer Reaktion sind die Wasserstoffverbindungen flüchtig. Arsen, das zusammen mit Se und Te von der Cyanidlösung gelöst wurde, gibt mit dem Cd-Reagens keine sichtbare Reaktion. Zur Prüfung auf Arsen wird die Kaliumcyanidlösung mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und dann die modifizierte GUTZEIT-Probe[1] durchgeführt. Für quantitative Bestimmungen wird ein neuer Ansatz bereitet, und die mit dem Arsenniederschlag bedeckte Spirale in den GUTZEIT-Apparat[1] gebracht. Die Bestimmung führt man wie oben mittels eines mit einer 5%igen Quecksilberbromidlösung imprägnierten Filters durch. Die durch Arsen hervorgerufene Gelbfärbung wird mit Vergleichsansätzen mit 0,005—0,04 mg As verglichen. Jedoch wird bei dieser Methode konstant nur 50% des Arsens wiedergefunden, da es sich zu 50% mit dem Kupfer chemisch verbindet und nur der Rest sich niederschlägt. K. GAEDE.

Einen schnellen Nachweis von Arsenik im Mageninhalt für klinische Zwecke führt TH. F. WALKER[2] durch Modifikation des REINSCH-Testes auf folgende Weise durch: Man versetzt einen Teil der Probe mit $^1/_6$ ihres Volumens an Salzsäure sowie mit einem völlig blanken Stück Kupferblech von etwa 10×4 mm und kocht 10 min. Dann entnimmt man das Kupferblech mit einer Pinzette, reinigt es nacheinander mit dest. Wasser, Alkohol und Äther, bringt es zwischen zwei Objektträger und drückt es flach. Wenn man dann die Stelle, an der sich das Blechstück befindet, über einem Mikrobrenner erwärmt, erscheinen bei Gegenwart von Arsenik in einigem Abstand vom Kupferblech die typischen Arsen(III)-oxydkrystalle, die unter dem Mikroskop identifiziert werden. A. EICHLER.

Zur Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material beschreibt E. A. ZELLER[3] ein Verfahren das eine Verbesserung der Methode von J. BERENBLUM und E. CHAIN[4] ist. Dieses Verfahren beruht auf der Extraktion des Phosphormolybdats aus verdünnter Schwefelsäure mit Isobutanol und Reduktion des Komplexes im gewaschenen Isobutanol-Extrakt mit Zinn(II)-chlorid. Durch die Extraktion werden die störenden Stoffe ausgeschaltet und das System wird außerdem gegen Änderungen in der Konzentration der Reaktionsteilnehmer unabhängiger gemacht. Die Verbesserung von ZELLER bezieht sich hauptsächlich auf die Konstruktion praktischer Extraktionsapparate, mit deren Hilfe eine größere Zahl von Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden kann. Die Apparate sind im Original abgebildet und genau beschrieben. A. KURTENACKER.

Eine Methode zur gleichzeitigen und schnellen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in biologischem Material hat I. BELLUCCI[5] veröffentlicht. Er behandelt den alkalischen Aschenauszug nach Ansäuerung mit Nitrit und extrahiert das freigesetzte Jod mit Chloroform. Nach Vertreiben des Lösungsmittels und Oxydation des Jods mit unterchloriger Säure zu Jodat wird letzteres in üblicher Weise bestimmt. Nach der Chloroformextraktion wird in einem Teil der wäßrigen Lösung das Bromid ebenfalls mit unterchloriger Säure zu Bromat oxydiert. Bei der

[1] Amer. J. of clin. Path. **8**, 161 (1938).
[2] Amer. J. Clin. Path. **20**, 494 (1950).
[3] Helvet. chim. Acta **32**, 2512 (1949).
[4] Biochemic. J. **32**, 295 (1938).
[5] Ann. Chim. applicata **39**, 54 (1949).

jodometrischen Bestimmung des Bromats setzt man der Lösung einige Tropfen Ammoniummolybdatlösung als Katalysator hinzu. In einem anderen Teil der wäßrigen Lösung werden die Chloride und Bromide gemeinsam argentometrisch nach VOLHARD bestimmt.

Ausführung: In einem zylindrischen Scheidetrichter (50 ml) wird der alkalische Aschenauszug mit konz. Essigsäure angesäuert, mit 3 bis 4 ml Chloroform und dann mit 2 ml einer 1%igen Lösung von $NaNO_2$ versetzt. Mit kleinen Mengen Chloroform wird die Lösung solange ausgeschüttelt, bis das Extraktionsmittel nicht mehr gefärbt ist. Die vereinigten Extrakte werden mit 5 ml n Natronlauge, 30 ml Chlorwasser (frisch bereitet aus Salzsäure und Permanganat; es soll mind. 5 mg Cl/ml enthalten) sowie mit 1 g Borsäure versetzt. Nach 10 min langem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad ist das Chloroform vertrieben. Noch warm wird die Lösung mit 2 ml einer 10%igen Natriumformiatlösung behandelt und dann weiter auf einem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme erhitzt. Nach 4 bis 5 min ist die Reaktion mit Jodid-Stärkepapier negativ, das Erhitzen wird jedoch noch fortgesetzt, bis das Volumen der Lösung auf etwa 15 ml eingeengt ist. Die Bestimmung des Jodats erfolgt jodometrisch mit 0,002 n Thiosulfatlösung.

Die in dem Scheidetrichter verbliebene wäßrige Lösung wird in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. Zur Brombestimmung wendet man 25 ml dieser Lösung an. Man behandelt wie bei der Jodbestimmung die Lösung mit Natronlauge, Chlorwasser und Borsäure, zerstört das überschüssige Hypochlorit mit Formiat, gibt jedoch vor der jodometrischen Bestimmung einen Tropfen einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung hinzu. Man titriert mit 0,004 n Thiosulfatlösung.

In 10 ml der vom Jod befreiten wäßrigen Lösung wird die Summe an Chlor und Brom nach VOLHARD mit 0,01 n Silbernitratlösung bestimmt. Aus der Differenz dieses Wertes und dem vorher erhaltenen Bromgehalt ergibt sich der Chlorgehalt.

K. GAEDE.

Mikrobestimmung von Alkohol im Blut. L. D. MACLEOD[1] bestimmt den Alkohol maßanalytisch unter Zuhilfenahme des Diffusionsprinzips. Eine Reihe von CONWAY-Einheiten wird mit 0,5 ml gesättigter K_2CO_3-Lösung beschickt. In den Innenraum der Gefäße kommt 1,00 ml alkalischer 0,04 m $KMnO_4$-Lösung (3 n in bezug auf KOH). Die so vorbereiteten Gläser können verschlossen lange stehenbleiben. Zum Versuch gibt man zur K_2CO_3-Lösung 0,1 ml Blut, verschließt sofort und kann das überschüssige Permanganat nach 3 Std titrieren. Die Haut kann vor Entnahme der Blutprobe mit einer 1%igen Lösung von Cetyltrimethylammonium gereinigt werden. Zur Bestimmung von Aceton ist eine Absorptionszeit von 30 min genügend. $KMnO_4$ wird bis zu Manganat reduziert[2]. Um den Umschlagspunkt von blau nach grün genau erfassen zu können wird $BaCl_2$ zugesetzt, wodurch unlösliches Bariummanganat gefällt wird. Man versetzt den Innenraum mit 0,2 ml $BaCl_2$-Lösung rührt mit einem feinen Glasstab um, während man aus einer Mikrobürette 0,04 m Thioharnstofflösung zutropfen läßt. (Zur Titration lassen sich auch Lösungen von Natriumthiosulfat oder Fumarsäure verwenden.) Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $(B—E) \cdot C$ = mg Alkohol oder $(B - E) \cdot 1000\, C$ = mg% Alkohol. B entspricht dem Verbrauch an Thioharnstoff des Leerwertes, E Verbrauch bei der Probe und C ist ein Faktor, welcher angibt wieviel Harnstofflösung einem mg Alkohol entspricht. Dieser Faktor wird mit Lösungen bekannten Gehaltes ermittelt. Bei hungernden Ratten wurden mit der Methode

[1] J. of biol. Chem. **181**, 323 (1949).

[2] Vgl. H. STAMM, Angew. Chem. **47**, 791 (1934); **48**, 150 (1935); vgl. auch diese Z. **103**, 138 (1935); **115**, 1 (1938/39).

2 bis 6 mg% Alkohol im Blut gefunden. Kaliumcarbonat dient dazu, die Dampfspannung des Alkohols zu vergrößern. Die Oxydation von Alkohol ist schon nach 1 Std beendet. Die Methode kann in Gegenwart von Aceton für Alkohol spezifischer gestaltet werden, indem mit einer gepufferten Sulfitlösung gearbeitet wird. Man löst 5 g KOH in 12 ml Wasser, fügt langsam 11 g $KHSO_3$ zu und gibt schließlich tropfenweise so viel Wasser zu, bis sich das Salz gelöst hat. Die Lösung hat p_H 8 und ist eine Woche haltbar. Aus ihr diffundiert Alkohol in 2 Std, während Aceton bis 40 mg% zu 93 bis 95% zurückgehalten wird. Alle Lösungen müssen vor Staub und CO_2 geschützt werden.

Eine einfache Methode *zur colorimetrischen Bestimmung von Äthanol in Blut* durch Diffusion im Autoklaven haben G. R. Kingsley und H. Current[1] ausgearbeitet. Sie hämolysieren 2 ml Vollblut bzw. Serum oder Plasma mit 2 ml destilliertem Wasser in einem kleinen Becher von 20×30 mm. Dieser wird in ein Wägeglas mit eingeschliffenem Deckel von 40×50 mm gestellt, in welchem sich 10 ml einer sauren Kaliumbichromatlösung befinden (3,7 g $K_2Cr_2O_7$, 280 ml konz. Schwefelsäure, Wasser ad 500 ml). Das ganze wird in einem Dampftopf erhitzt bis ein Druck von etwa 1,1 atü erreicht ist, der 30 min lang beibehalten wird. Danach läßt man abkühlen, öffnet die Wägegläschen sobald als möglich und colorimetriert die Bichromatlösung bei 600 mμ gegen einen Leerwert. Die Eichkurve wird mit bekannten Alkoholmengen angelegt. Gewöhnlich findet sich im Blut ein Leerwert von 11 bis 14 mg% mit Schwankungen von 8 bis 17. Zugesetztes Äthanol in Mengen von 1—12 mg wird zu 95 bis 104% wiedergefunden. Der Leerwert ist nicht direkt abhängig von dem Harnstoff- oder Glucosegehalt der Probe und müßte eigentlich für jeden Versuch gesondert bestimmt werden.

K. Hinsberg.

Ein sehr empfindlicher Mikronachweis der Milchsäure z. B. in Hautextrakten wird nach H. Wohnlich[2] entsprechend der Molisch-Probe durchgeführt. 1 ml einer geeigneten Verdünnung des Extraktes (5 μg bis 500 mg%) wird im Reagensglas mit 1—2 Tropfen einer 10%igen alkoholischen Lösung von reinem α-Naphthol vermischt und mit 2 ml konz. Schwefelsäure unterschichtet. Die entstehenden Farbringe lassen eine gute Unterscheidung zwischen Milchsäure (Gelbgrün), Glucuronsäure (Smaragdgrün) und Kohlenhydraten (rotviolett) zu. Schwach und andersartig gefärbte Nebenprodukte der Milchsäure stören nicht. Zur Erreichung der höchsten Farbintensität wartet man 5 min; besser (mit Ausnahme bei niedrigen μg-Konzentrationen) schüttelt man gut durcheinander, erhitzt im ruhig siedenden Wasserbad 10 min lang und mißt sodann stufenphotometrisch in 2 cm-Küvetten im Pulfrich-Photometer mit Violettfilter S 43, gegen eine gleichzeitig hergestellte Vergleichslösung aus dest. Wasser, die nach der gleichen Behandlung einen schwachvioletten Farbton aufweist. Auf Grund der Gegenfarben gelbgrün und rotviolett können Milchsäure und Glucose nebeneinander stufenphotometrisch bestimmt werden.

H. Zellner.

Zur fluorometrischen Bestimmung von Äpfelsäure benutzt J. P. Hummel[3] die Reaktion mit Orcin in konz. schwefelsaurer Lösung, wobei das fluorescierende Homoumbelliferon entsteht. Bei Untersuchung biologischer Flüssigkeiten fällt man die Äpfelsäure zunächst aus alkoholischer Lösung als Calciummalat. Wenn gleichzeitig eine kleine Menge von Dinitrophenylhydrazin zugesetzt wird, werden die meisten einfachen Kohlenhydratverunreinigungen, welche später eine störende

[1] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 294 (1950).
[2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 138 (1950).
[3] J. of biol. Chem. **180**, 1225 (1949).

Färbung geben, alkohollöslich und können so entfernt werden. Das Calciummalat wird dann durch konz. Schwefelsäure mit Orcin in Homoumbelliferon übergeführt und fluorometrisch bestimmt. Man enteiweißt die Lösung mit Trichloressigsäure und entnimmt Teile, die 0,1—1 μg Äpfelsäure enthalten, verdünnt mit 1 ml 1 n Salzsäure, setzt zu jedem Gläschen 0,1 ml 0,1%iges 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure und 0,5 ml 10%ige $CaCl_2$-Lösung zu, nach 30 min 0,3 ml 5 n NH_4OH und 6 ml absoluten Alkohol. Nach 12 Std wird scharf zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit entfernt und verworfen. Man trocknet 15 min bei 105°, gibt 3 ml Orcinreagens zu, erhitzt 10 min auf 100° und verdünnt dann auf 10 ml mit konz. Schwefelsäure. Die blaue Fluorescenz wird in einem COLEMAN-Fluorometer gegen einen Leerwert gemessen und aus einer Eichkurve der zugehörige Wert entnommen. Der Wassergehalt im Ansatz ist sehr wesentlich; sind weniger als 6 oder mehr als 12% Wasser vorhanden, so ist die Fluorescenz merklich abgeschwächt. Bei 10% zeigt die Kurve ein steiles Maximum. Das Orcinreagens wird hergestellt, indem man 80 mg Orcin (2mal aus Benzol umkrystallisiert) in 100 ml 12,5%iger Schwefelsäure löst. Diese Lösung ist mehrere Monate haltbar, wenn in brauner Flasche und bei Kälte aufgehoben wird. Hiervon nimmt man zum Versuch 8 ml und verdünnt mit konz. Schwefelsäure höchster Reinheit auf 100 ml. Glucose, Fructose, Brenztraubensäure, Milchsäure, Oxalessigsäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Citronensäure, α-Ketoglutarsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, β-Oxybuttersäure, Acetessigsäure, Buttersäure, Weinsäure, Malonsäure, Harnsäure, Glycerophosphat, Asparagin, Glutamin, Alanin und Kreatin stören nicht. Tritt Fluorescenz auf, so ist dies auf Verunreinigungen zurückzuführen. Fructose-1,6-diphosphat und Glucose-6-phosphat stören, da sie durch Alkohol quantitativ niedergeschlagen werden. Sie geben beide eine gelbe Farbe und blaue Fluorescenz. Sie können aber leicht entfernt werden, wenn die Probe mit 0,2 n Natronlauge 10 min bei 100° hydrolysiert wird. Glykogen muß vorher durch saure Hydrolyse unschädlich gemacht werden. K. HINSBERG.

Die colorimetrische Mikrobestimmung der Citronensäure in Blut und Harn beruht nach H. H. TAUSSKY und E. SHORR[1] darauf, daß man die Citronensäure mit Hilfe von Permanganat und Brom in Pentabromaceton überführt, das mit alkoholischem Natriumjodid einen gelb gefärbten Farbkomplex liefert, der photometriert wird. H. H. TAUSSKY[2] ersetzt nun das bisher zur Reduktion freien Broms und des Mangandioxyds benutzte Hydrazinsulfat (das unerwünschte Hautreaktionen bei häufigem Gebrauch herbeiführt) durch Eisen(II)-sulfat, wie dies schon A. S. GOLDBERG und A. R. BERNHEIM[3] getan haben. Nur war es schwer, den Endpunkt zu beobachten, da die Farbe des entstehenden Eisen(III)-salzes schlecht von der des freien Broms zu unterscheiden ist. Deshalb wurde nach dem Vorgang von G. W. PUCHER, C. C. SHERMANN und H. B. VICKERY[4] überschüssige gesättigte Lösung von Eisen(II)-sulfat (etwa 40 g in 100 ml unter Zusatz von 1 ml 2 n H_2SO_4 gelöst und 5 min geschüttelt) verwendet. Aus den Versuchen ergab sich folgende modifizierte Arbeitsvorschrift:

Die Bromierung wird wie früher ausgeführt. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat, entfernt man durch Absaugen die Bromdämpfe, setzt 2 ml der Eisen(II)-sulfatlösung zu und schüttelt. Zur Oxydation der Citronensäure zu Pentabromaceton werden 2,5 ml $KMnO_4$-Lösung, statt, wie früher mitgeteilt, 2,0 ml, zugesetzt. Man beläßt 30 min im Wasserbad bei etwa 18° C, saugt

[1] J. of biol. Chem. **169**, 103 (1947).
[2] J. of biol. Chem. **181**, 195 (1949).
[3] J. of biol. Chem. **156**, 33 (1944).
[4] J. of biol. Chem. **113**, 235 (1936); vgl. diese Z. **110**, 314 (1937).

nochmals Br-Dämpfe ab und fügt nun 6,0 ml der Eisen(II)-sulfatlösung zu, schüttelt und läßt 3 min stehen[1]. H. Freytag.

Brenztraubensäure. Für die *Bestimmung im Blut* wird in der vorliegenden Arbeit von J. H. L. Zwiers und E. C. Noyons[2] unter besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen besprochen. Die Labilität der Brenztraubensäure (BTS) macht es erforderlich, das Blut möglichst schnell zu entnehmen und zu enteiweißen, oder aber den BTS-Gehalt im Blut durch Zusatz von Natriumfluorid oder Jodessigsäure zu stabilisieren; hierdurch ist dann auch die Möglichkeit gegeben, den Gehalt in den roten Zellen und im Plasma getrennt zu bestimmen. Die colorimetrische Erfassung der BTS als Phenylhydrazon ist nicht spezifisch. Als störende Stoffe werden angeführt: Glucose, Ascorbinsäure, Aceton, Kreatinin, in pathologischen Fällen auch Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure. Alle diese Verbindungen bilden mehr oder weniger schnell Hydrazone. Ein Vermeiden dieser Fehlermöglichkeit durch selektive Extraktion der BTS ist zeitraubend. Über eine jüngst angegebene chromatographische Trennung nach Cavallini[3] liegt noch zu wenig Untersuchungsmaterial vor. Für die Klinik werden konstante Untersuchungsbedingungen (Berücksichtigung der letzten Nahrungsaufnahme, Kohlenhydrate) empfohlen. Die Methode von T. E. Friedemann und G. E. Haugen[4] halten die Verfasser zur Zeit für die Klinik am meisten geeignet.

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Brenztraubensäure haben Makepeace, U. Tsao und Sh. Brown[5] ausgearbeitet. Sie kommen mit 0,1 ml Blut oder Urin aus, da sie besonders konstruierte Pipetten und sehr kleine Reagensgläser verwenden. Die Vorschrift, einschließlich der Reagenzien, lehnt sich an die Arbeit von T. E. Friedemann und G. E. Haugen[6] an. Das Blut wird durch einen Einstich in die Haut gewonnen, die vorher mit Alkohol gereinigt war und dann mit Vaseline bedeckt wurde. Das Eiweiß wird sofort in einem 5 ml fassenden Zentrifugenglas gefällt. Urinproben werden mit 0,75 g Lloyds-Reagens für je 10 ml angesäuerten Urin behandelt. Anschließend erfolgt Eiweißfällung mit Metaphosphorsäure. Von den klaren Zentrifugaten werden 0,1 ml entnommen und dazu 30 mm³ 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens hinzugesetzt. Nach Zugabe von 100 mm³ Xylol wird in horizontaler Lage 2 min geschüttelt, dann zentrifugiert man und extrahiert die in dem Xylol gelösten Hydrazone durch Zugabe von 10 mm³ 10%iger Natriumcarbonatlösung. Von dieser Carbonatlösung werden wieder 75 mm³ entnommen, in eine Mikroküvette eingefüllt, mit 18 mm³ 7 n NaOH-Lösung alkalisiert und bei 520 mμ gemessen. Die Reagenzien geben durchschnittlich einen Leerwert, der 0,25 bis 0,5 mg% Brenztraubensäure entspricht. Wird dasselbe Blut mehrmals untersucht, so ergibt sich eine mittlere Abweichung von $\pm$ 0,04 mg%. Im Vergleich mit der Makromethode ist die Übereinstimmung gut. Bei Zusatzversuchen wird eine Ausbeute von 94 bis 105% angegeben. K. Hinsberg.

Für die quantitative Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn gibt E. Wegner[7] ein neues Verfahren an, da die älteren Methoden mit Millons Reagens oder mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin für Reihenversuche nicht befriedigen.

---

[1] Über eine weitere Modifikation des Bestimmungsverfahrens von Citronensäure ist in dieser Z. **132**, 319 (1951) berichtet.

[2] Nederl. Tijdschr. Geneesk. **94**, 2096 (1950).

[3] Nature **163**, 568 (1949); **164**, 792 (1949).

[4] J. of. biol. Chem. **141**, 931 (1941); **147**, 415 (1943).

[5] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 320 (1950).

[6] J. of biol. Chem. **147**, 415 (1943).

[7] Klin. Wschr. **1950**, 347.

Nach Reduktion zu p-Oxyphenylmilchsäure kann man mit α-Nitroso-β-Naphthol eine Farbe erzeugen, die recht spezifisch für die p-Oxyphenylmilchsäure ist und daher eine genaue Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure gestattet. Der 24-Stundenharn wird auf 3000 ml aufgefüllt und davon werden 2 Proben von je 0,3 ml mit je 6 ml 0,4 n Schwefelsäure versetzt. Zwecks Reduktion gibt man in das eine Kölbchen 0,4 g Zinkstaub, schüttelt genau 10 min und filtriert sofort. Je 4 ml der Lösung bezw. des Filtrates und 4 ml Wasser werden mit 2 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol und 4 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung versetzt (1 Teil 65%ige Salpetersäure und 5 Teile kalte gesättigte Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung). Die Ansätze werden kurz aufgekocht, die Kölbchen 1 Std im Dunkeln stehengelassen, filtriert oder zentrifugiert und anschließend colorimetriert. Man verwendet eine 20 mm-Küvette und Filter S 50. Die Differenz zwischen Leerwert und Probe entspricht der Extinktion der p-Oxyphenylmilchsäure, deren Menge aus einer Eichkurve entnommen werden kann. Die Eichkurve wird in der Weise hergestellt, daß je 0,3 ml normaler Harn mit 6 ml Schwefelsäure versetzt werden, welche steigende Mengen Oxyphenylbrenztraubensäure enthält. Harn schwächt die Farbe etwas ab und daher muß die Eichkurve unbedingt mit Harn angesetzt werden. K. Hinsberg.

Die Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Blut wird von P. W. O'Connell und B. F. Daubert[1] in einer vorläufigen Mitteilung auf Grund der Absorptionsverhältnisse im U. V. nach Isomerisation der Fettsäuren beschrieben. 1 ml Plasma wird nach P. L. Kirk, Page und D. D. van Slyke[2] extrahiert, der Petrolätherextrakt verdampft und 90 min bei 60° mit 2 ml KOH-Lösung in Methanol *unter Stickstoff* verseift. Die Isomerisation erfolgt nach der Vorschrift von Front und Daubert[3] mit 5 ml alkalischem Äthylenglykol. Danach wird mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 233, 268 und 315 mμ gemessen. Dies entspricht den Maxima der Absorption für Dien-, Trien- und Tetraen-Säuren, Ein weiteres Maximum bei 345 mμ wird einer Pentaen-Verbindung zugeschrieben. Methyllinoleat hat eine spezifische Absorption $E\,^{1\%}_{1cm} = 850$ bei 233 mμ. Bei Zusatzversuchen wird der Ester (33 mg%) zu 98% wiedergefunden. Die mit Blutextrakten gemessenen Werte müssen um 10 bis 15% für eine Leerabsorption gekürzt werden. Linolensäure kommt im Plasma nicht vor, aber Arachidonsäure kann bis 25% der Absorption bei 233 mμ ausmachen. Nähere Mitteilungen werden in einer späteren Arbeit in Aussicht gestellt. K. Hinsberg.

Schnelle Methoden zur Bestimmung von Fett im Stuhl werden von J. H. van de Kamer, H. ten Bokkel und H. A. Weyers[4] angegeben. Die Bestimmungen können nach und vor dem Trocknen erfolgen. Für die zweite Arbeitsweise spricht, daß hierbei sekundäre Veränderungen ausgeschlossen werden. Beim Trocknen entweichen auch flüchtige Fettsäuren und der Trocknungsprozeß dauert lange Zeit. Es werden 2 Methoden angegeben: A) zur Bestimmung des Gesamtfettes, B) zur Bestimmung von Fettsäuren und Neutralfett getrennt.

Methode A: Etwa 5 g Stuhl werden in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben abgewogen und nach Zusatz von 10 ml 33%iger Kalilauge und 40 ml Äthanol mit 0,4% Amylalkohol-Gehalt 20 min am Rückfluß gekocht. Es wird schnell gekühlt, 17 ml 25%iger Salzsäure werden zugesetzt, man überführt in einen graduierten Zylinder, kühlt von neuem, gibt genau 50 ml Petroläther dazu und schüttelt 1 min

[1] Arch. of Biochem. **25**, 444 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **106**, 203 (1934).
[3] J. Amer. chem. Soc. **67**, 1509 (1945).
[4] J. of biol. Chem. **177**, 347 (1949).

heftig. Wenn sich die Schichten vollkommen getrennt haben, werden 25 ml Petroläther abgehoben und nach Zusatz eines Stückchens Filtrierpapier eingedampft. Es wird in 10 ml neutralem Äthanol gelöst und mit 0,1 n Natronlauge gegen Thymolblau titriert, bis die gelbe Farbe zu verschwinden beginnt. Bei Verwendung von 0,1 n KOH-Lösung in Isobutylalkohol kann direkt in Petroläther titriert werden. Unter Annahme eines mittleren Molekulargewichtes von 284 für die Fettsäure ergibt sich der Prozentsatz an Fettsäure aus 5,907 · Verbrauch an 0,1 n Alkalilauge, dividiert durch die Einwaage in Gramm. Nimmt das Volumen des Petroläthers um mehr als 1% zu, so muß noch mit dem Faktor 1,04 multipliziert werden.

Methode B: 5 g Faeces werden in einem zylindrischen Glas mit 21 ml 25%iger NaCl-Lösung, die 2,5% HCl enthält, und einigen Körnchen Bimsstein 1 min am Rückflußkühler gekocht, schnell abgekühlt, mit 40 ml Alkohol-Amylalkohol versetzt und in einem Meßzylinder mit genau 50 ml Petroläther 1 min durchgeschüttelt. Die Trennung wird durch gelegentliche rotierende Bewegungen erleichtert. 25 ml Petroläther-Auszug werden mit Hilfe eines Druckgebläses in einen 100 ml-Erlenmeyer gefüllt und nach Zusatz kleiner Stücke Fließpapier eingedampft. Nach Lösen in 2 ml Äthylalkohol wird mit der 0,1 n KOH-Lösung in Isobuthylalkohol titriert. Zur Verseifung setzt man weitere 10 ml Kalilauge zu, kocht 15 min und titriert zum Schluß den Überschuß an Alkali zurück. Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse. Es ist zu beachten, daß beim Eindampfen von Petroläther nur Filtrierpapier zur Vermeidung des Siedeverzuges benutzt wird. Bimsstein adsorbiert Fettsäure. Kleine Rückstände von Petroläther schaden nicht. Bei der Verseifung der Fettsäure ist die Verwendung von Isobutylalkohol empfehlenswert, da dadurch der Siedepunkt heraufgesetzt wird und die Verseifung schneller geht. Durch Verwendung von 0,1 n Lösung ist die Genauigkeit größer. Die Verwendung von Thymolblau statt Phenolphthalein ist eher angebracht, weil in dem gelb-gefärbten Petroläther der Umschlagspunkt deutlicher zu sehen ist. Die titrimetrische Bestimmung wird der gravimetrischen vorgezogen, weil hierbei unverseifbare Stoffe ausgeschlossen werden. Bei Zusatzversuchen wurde ein Fehler von 2% angesetzt. Die Methode zeigt gute Übereinstimmung mit anderen bekannten Verfahren mit Ausnahme der Methode von Muller[1], die für nicht exakt gehalten wird. K. Hinsberg.

Bestimmung der Zuckerarten in biologischem Material. *Die Bestimmung der reduzierenden Zucker mit Kaliumferricyanid in alkalischem Medium* hat M. Plumel[2] in längeren Versuchsreihen studiert, um die günstigste Konzentration an Natriumcarbonat, die optimale Erhitzungsdauer und die geeignetste Konzentration des Oxydationsmittels aufzufinden. Die von ihm ausgearbeitete Technik weist als Neuerung die Reduktion des Ferricyanids (nach der Oxydation der Zucker) mit Hyposulfit auf, dessen Überschuß mit Jod zurücktitriert wird.

Lösungen: Lösung A: 6,60 g kryst. $K_3[Fe(CN)_6]$ + 26,50 g $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ mit dest. Wasser auf 1 l auffüllen; Lösung B: 20 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$ + 200 ml n Essigs. mit dest. Wasser zu 1 l auffüllen; Lösung C: 100 ml Lösung B + 4 g KJ; Lösung D: 20,5 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung mit dest. Wasser zu 100 ml auffüllen; 0,005 n Jodlösung: 50 ml 0,1 n Jodlösung + 25 g KJ mit dest. Wasser zu 1 l auffüllen; Arsenigsäurelösung: 0,9891 g As_2O_3 + 20 ml Salzsäure mit dest. Wasser zu 1 l auffüllen. Sie dient zur Titerstellung der Jodlösung.

Bestimmung von Glucose. In ein Reagensglas von 20 mm Durchmesser gibt man 5 ml der zu untersuchenden Lösung (mit 0,10—3 mg Glucosegehalt) und 5 ml der Lösung A. Zugleich werden 2 Blindproben mit 5 ml Wasser an Stelle der zucker-

[1] Nederl. Tijdschr. Geneesk. **79**, 3960 (1935).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1163 (1949).

haltigen Lösung in gleichen Reagensgläsern angesetzt. Die Gläser werden genau 12 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Man kühlt in kaltem Wasser ab, gibt je 5 ml Lösung C und D hinzu und schüttelt einige Sekunden gut um. Nach Zugabe von 1 ml 0,4%iger Stärkelösung titriert man mit 0,005 n Jodlösung zurück. Sind hierbei N ml titriert worden und beträgt der Verbrauch bei den Blindproben n ml, dann waren in 5 ml der zu untersuchenden Lösung $(N - n) \cdot 0{,}166$ mg wasserfreie Glucose enthalten. In reinen Glucoselösungen wurde der durchschnittliche Fehler zu 15 μg ermittelt.

Bei der *Glucosebestimmung in Blut* werden in ein Zentrifugenglas 8 ml Cadmiumsulfatlösung (13,6 g $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ + 60,5 ml 0,1 n H_2SO_4 zu 1 l auffüllen) und 1 ml Blut gegeben. Nach 5minütigem Stehen wird 1 ml 1,1 n NaOH-Lösung zugefügt. Man schüttelt kräftig um und zentrifugiert. Von der klaren Flüssigkeit werden 5 ml, 0,5 ml Blut entsprechend, zur Bestimmung nach obiger Vorschrift verwendet.

Der Verfasser hat auch eine colorimetrische Mikromethode ausgearbeitet, die Mengen unter 250 μg Glucose zu erfassen gestattet und bei der man mit 0,1 ml Blut auskommt. Das Verfahren beruht darauf, daß das durch Reduktion gebildete Ferrocyanid in Berlinerblau übergeführt wird, das durch Zentrifugieren abgetrennt und nach Wiederauflösen colorimetrisch bestimmt wird.

Die Blutzuckerbestimmung nach Hagedorn *und* Jensen ist auch von H. H. van der Zoo de Jong[1] etwas abgeändert worden. Durch Entfernung des Eiweißes mit $CdSO_4$ und Natronlauge wird auch für das die Restreduktion verantwortliche Glutathion entfernt. Weitere Änderungen betreffen die Zusammensetzung des Puffergemisches und die Normalität der Titrierlösungen. Seine Vorschrift lautet im einzelnen:

In ein Reagensglas von 18 mm Weite pipettiert man 4 ml Cadmiumsulfatlösung (48 g $CdSO_4$ + 72 ml 4 n Schwefelsäure zu 1 l auffüllen, diese Stammlösung auf das 10fache verdünnen) und fügt 0,1 ml Blut hinzu. Nach Braunfärbung der Flüssigkeit versetzt man mit 0,25 ml n NaOH-Lösung und schüttelt rasch um. Anschließend wird im Wasserbad erhitzt, bis das Eiweiß vollständig ausgeflockt ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert und zweimal mit je 2 ml Wasser gewaschen. Zum Filtrat fügt man 2 ml Kaliumferrocyanidlösung (3,3 g $K_4(Fe\ [CN]_6)$ + 21,5 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ + 600 ml dest. Wasser, dann 165 ml 4 n NaOH und zu 1 l auffüllen) und stellt das Reagensglas 1 min in kochendes Wasser. Nach Abkühlen werden 6 Tropfen Zinksulfatschwefelsäure (110 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ auflösen und auffüllen zu 1 l mit einem Gemisch aus 1 Teil konz. Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser), 1 Tropfen 25%iger Kaliumjodidlösung und 3 Tropfen Stärkelösung (1 g lösliche Stärke in 100 ml 25%ige Kochsalzlösung) zugefügt und mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Der Titer der Thiosulfatlösung wird jeweils mit 0,01 n Kaliumjodatlösung festgestellt. Der Blutzuckergehalt wird errechnet, indem man die Differenz zwischen dem Titer für 2 ml Thiosulfatlösung und der für 0,1 ml Blut verbrauchten Thiosulfatlösung mit 4 multipliziert. L. Acker.

Die Bestimmung von Glucose in der Größenordnung von 1 bis 9 μg gelingt nach J. T. Park und M. J. Johnson[2] nach Reduktion von Ferricyanid mit der Berlinerblaureaktion, jedoch muß dem Ansatz etwas Cyanid zugesetzt werden, weil sonst die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Es werden folgende Lösungen gebraucht: 1. 0,5‰ige Kaliumferricyanid-Lösung; 2. Eine Lösung von 5,3 g Natriumcarbonat + 0,65 g KCN im Liter; 3. Eine Lösung von 1,5 g Eisen(III)-ammoniumsulfat + 1 g Duponol ME dry[3] in 0,05 n Schwefelsäure. Zur Bestimmung wird die neutralisierte

[1] Nederl. Tijdschr. Geneesk. **93**, 879 (1949).

[2] J. of biol. Chem. **181**, 149 (1949).

[3] Natriumsalz der Monolauryl-Schwefelsäure (Du Pont de Nemours).

Probe, welche 1 bis 9 μg Glucose enthält, mit 1 ml Carbonatcyanidlösung und 1 ml Ferricyanid-Lösung versetzt, 15 min im Wasserbad gekocht, dann abgekühlt und durch Zusatz von 5 ml Eisen(III)-Lösung die Farbe entwickelt. Nach 15 min kann mit einem Filter zwischen 650 und 730 mμ, am besten bei 690 mμ, abgelesen werden. Für je 1 μg Glucose wird eine Extinktion von 0,118 gemessen. Der Vorteil der Methode liegt in der großen Empfindlichkeit, die durch den Zusatz von KCN erreicht wird.

Über die Anwendung der Berlinerblaureaktion zur Glucosebestimmung in kleinen Blutmengen hat auch P. Castaigne[1] eine Untersuchung angestellt. Er empfiehlt mit Kupfersulfat und Natriumwolframat in Gegenwart von Bariumchlorid zu enteiweißen. Man nimmt z. B. 0,02 ml Blut und 2 ml 0,07%iger Kupfersulfatlösung (an anderer Stelle wird 0,7% angegeben). Dazu kommen 0,4 ml 1,4%iger Natriumwolframat-Lösung und 0,1 ml 1%ige Lösung von wasserfreiem Bariumchlorid. Das Gesamtvolumen beträgt 2,5 ml. Man zentrifugiert nach 5 min, entnimmt von der klaren Lösung 2 mal 1 ml, gibt 2 ml Ferricyanid-Lösung und 3 ml Wasser dazu, kocht 15 min im Wasserbad und bestimmt nachher den Glucosegehalt colorimetrisch. Die Genauigkeit soll $\pm$ 5% betragen, die Übereinstimmung in den Makromethoden ist befriedigend.

Zur Bestimmung des Blutzuckers sind die meisten bisher bekannten Methoden nach D. A. Hall[2] für den Gebrauch außerhalb eines Laboratoriums wenig geeignet. Das Verfahren von G. A. D. Hastewood und T. A. Strookman[3] ist dagegen einfach, rasch ausführbar und gestattet zuverlässige Messungen bei Hyper- wie bei Hypoglykaemie. Das Verfahren ist eine Modifikation der bekannten Methode von O. Folin und H. Wu[4] und beruht wie diese auf der Oxydation des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung, Auflösung des entstandenen Kupfer(I)-Oxyds in Phosphormolybdänsäurelösung und colorimetrischer Bestimmung des erhaltenen Molybdänblaus. Hall empfiehlt folgende Ausführung des Verfahrens, wobei das Eiweiß vor der Zuckerbestimmung als leicht filtrierbarer Kupfer-Wolframkomplex entfernt wird.

Reagenzien: 1. Isotonische Kupfersulfat-Natriumsulfatlösung, 320 ml 3%ige $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$-Lösung und 30 ml 7%ige $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung. — 2. 10%ige Natriumwolframat-Lösung. — 3. Lösung A. 1,3%ige $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung. — Lösung B. Sie enthält 2,4% Kaliumnatriumtartrat, 4% Natriumcarbonat, 5% Natriumbicarbonat, 3,68% Kaliumoxalat, 0,14% Kaliumjodid. — 4. Phosphormolybdänsäurelösung nach Folin und Wu.

Ausführung: Man spült 0,1 ml Blut aus der Fingerbeere in 3,7 ml Kupfersulfat-Natriumsulfatlösung, setzt 4 Tropfen (0,2 ml) Natriumwolframatlösung zu, verschließt, schüttelt heftig und filtriert. 1 ml Filtrat gibt man in ein Reagensglas mit Marken bei 1, 1,5, 2 und 5 ml, fügt Lösung A bis zur Marke 1,5 zu, dann Lösung B bis zur Marke 2, mischt, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt ab, füllt mit Phosphormolybdänsäurelösung bis zur Marke 5 auf und vergleicht mit Standardlösungen. Diese werden nach folgendem Schema hergestellt:

	Wasser	Kupfersulfat	Lösung I
Für 50 mg% Glucose:	78 ml	1,5 g	0,5 ml
„ 150 mg% „	48 ml	3 g	0,5 ml
„ 300 mg% „	45 ml	6 g	0,0 ml

Lösung I = 59,5 mg Cu_2O, 2 ml H_2O und 3 ml Phosphormolybdatlösung.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1184 (1949).
[2] Brit. med. J. **4649**, 351 (1950).
[3] Biochem. J. **33**, 920 (1937).
[4] J. of biol. Chem. **41**, 367 (1920); vgl. diese Z. **63**, 206 (1923).

Ein Vergleich der Methode mit der Standardmethode von HAGEDORN-JENSEN ergab befriedigende, zum Teil ausgezeichnete Übereinstimmung.

Zur quantitativen Schnellbestimmung von Blutzucker benutzen B. MENDEL und P. L. HOOGLAND[1] die von B. MENDEL und M. BAUCH[2] beschriebene Reaktion, die darin besteht, daß eine verdünnte Glucoselösung beim Erhitzen in Gegenwart von Schwefelsäure eine rosa Farbe einnimmt, die der Konzentration der Glucose proportional ist. Trichloressigsäure-Reagens: 5 g CCl_3COOH + 0,1 g Silbersulfat werden mit Wasser auf 100 ml ergänzt.

Ausführung: 0,1 ml Blut wird mit 1,9 ml Trichloressigsäure-Reagens gemischt, filtriert und genau 1 ml Filtrat mit 3 ml Schwefelsäure 6½ min im Wasserbad erhitzt. Man kühlt ab und mißt bei 515 mμ. Die Übereinstimmung mit der Methode von SOMOGYI soll sehr gut sein. Mindestens 20 Bestimmungen können in 1 Std ausgeführt werden. K. HINSBERG.

Die Wirkung der Glucosevergärung auf die Mannitbestimmung durch Perjodattitration wird von A. B. KENDRICK, W. P. SWISHER und R. A. FORREST[3] eingehend untersucht. Sie haben die Methode von W. W. SMITH, N. FINKELSTEIN und H. W. SMITH[4] mit der Abänderung benutzt, daß statt Zinksulfat Cadmiumsulfat verwendet wird. Die Glucose wird durch Hefe vergoren, in dem eiweißfreien Filtrat der Mannit durch Perjodsäure oxydiert und der Überschuß an Perjodsäure zusammen mit der gebildeten Jodsäure titrimetrisch ermittelt. Bei der Untersuchung reiner Glucoselösungen ergab sich, daß immer eine Restreduktion übrigbleibt, die 3,51% der anwesenden Glucose ausmacht, wenn zwischen 25 und 30° bei p_H 5,6 bis 5,8 vergoren wird. Steigt die Temperatur auf 37°, beträgt die Restreduktion 4,9%. Ohne eine Korrektur für die Glucose sind daher die unkorrigierten Mannitwerte zur Berechnung des Clearance nicht brauchbar. Zur Berechnung wird folgende Formel angegeben:

$$\frac{U_M V + [(C_M \cdot P_G - T_m G) \cdot \text{Glucosekorrektur}]}{P_M + (G_G \cdot \text{Glucosekorrektur})} = C_M \text{ Unkorrigierte Werte.}$$

C_M = Mannitclearance ml/min; U_M = Harnmannit mg pro ml; V = Harnvolumen ml/min; P_M = Plasma Mannitgehalt mg/ml; P_G = Plasmaglucose mg/ml; $T_M \cdot G$ = Maximale Resorptionsfähigkeit von Glucose, mg/min.

Die Werte für den Mannitclearance sind immer geringer, je geringer die Glucosekonzentration im Urin ist, im Verhältnis zur Rückabsorbtion der Glucose durch das Plasma in den Tubuli. K. HINSBERG.

Um Pentosen in freier und gebundener Form zu bestimmen beschreibt Z. DISCHE[5] ein auf früheren Arbeiten aufbauendes Verfahren. Man nimmt 1 ml Lösung, die 10 bis 50 μg Zucker enthält und mischt unter einem Wasserstrahl mit 4 ml konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen zeigt das farblose Reaktionsprodukt eine Absorption im U. V. von 350 mμ ab mit Maximum bei 320 bis 330 mμ. Wird der abgekühlten Probe 0,1 ml 3%iges Cysteinhydrochlorid zugesetzt, so erscheint eine Absorptionsbande bei 375 und 410 mμ, wobei die Absorptionsbande bei 320—330 mμ rasch verschwindet. Die Absorptionsmaxima der verschiedenen Zucker unterscheiden sich sowohl in ihrer Beständigkeit als auch in ihrer Intensität voneinander. Das Reaktionsprodukt von Pentose und Hexuronsäure ist am wenigsten beständig, besonders nach Zusatz von Wasser. Die Reaktions-

[1] Lancet **1950**, II, 16.
[2] Klin. Wschr. **5**, 1329 (1926).
[3] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **70**, 677 (1949).
[4] J. of biol. Chem. **135**, 231 (1940).
[5] J. of biol. Chem. **181**, 379 (1949).

produkte der Hexosen bleiben beim Verdünnen mit Wasser stabil. Mit Methylpentosen und Desoxyribose entstehen Verbindungen, die beim Verdünnen mit Wasser 1:2,5 beständig sind und im Falle der Methylpentosen sinkt bei einer Verdünnung von 1:1,6 das Maximum der Absorption bei 400 mμ innerhalb 48 Std auf ein Minimum. Wenn Desoxypentosen und Hexuronsäuren durch die Diphenyl- oder Carbazolreaktion ausgeschlossen werden können, lassen sich die anderen Zucker in einer Probe nachweisen. Für Hexosen mißt man 10 min nach Zusatz von Cystein. Ist D_{440} : D_{360} größer als 1, so sind Hexosen vorhanden. D_{380}—D_{414} ist negativ bei Hexosen, null für Methylpentosen, stark positiv für Pentosen. Man kann daher Pentosen in Gegenwart des 5fachen Überschusses an Hexosen nachweisen. Über Zahlenwerte vgl. Original.) Zur quantitativen Bestimmung von Pentosen kann man die Differenz $\Delta D_{390,\ 425}$ 10 bis 30 min nach Zusatz des Cysteins benutzen. Sie ist dann nur stark positiv für Pentosen und die Differenz ist proportional der Konzentration. Sie ist für Ribonucleinsäure nur halb so groß, wie für Hefenucleinsäure und beträgt nur 2% der Extinktion für freie Pentose. Über Messungen bei anderen Wellenlängen siehe Original.

Es entstehen wahrscheinlich zuerst Furfurol oder Furfurolderivate, welche für die Reaktion mit Cystein verantwortlich sind; die verschiedene Empfindlichkeit gegenüber Wasser macht die Bestimmung nebeneinander möglich. K. Hinsberg.

Ultramikromethoden zur Bestimmung von Reststickstoff und Harnstoff beschreiben F. Rappaport und F. Eichhorn[1]. Für beide Bestimmungen kommt man mit 0,01 bis 0,02 ml Blut aus. Die Bestimmung des *Reststickstoffs* beruht darauf, daß man das enteiweißte Blut zu Hypobromit-Boratlösung zufügt und den Brom-Überschuß jodometrisch bestimmt. Das Verfahren ist für 0,1 bis 0,2 ml Blut von den Verfassern bereits früher beschrieben worden.[2]

A. Bestimmung des Reststickstoffs. Reagenzien: 1. Enteiweißungslösung. 44,8 ml 10%ige Na_2WO_4-Lösung + 2 g Natriumcitrat + 6,4 g Natriumsulfat + 44,8 ml n Schwefelsäure + 2 g Cadmiumsulfat (zur Abscheidung von H_2S) auf 1000 ml. — 2. De-aminierungsreagens. a) 84,5 g Borsäure (zur Unterbindung der Reaktionzwischen Brom und Glucose) + 15,6 g Natriumhydroxyd in etwa 500 ml Wasser lösen, 30 min kochen (Austreibung von Ammoniak), auf 1000 ml auffüllen. — b) Gesättigte Natriumfluoridlösung (etwa 5%). — c) 27%ige Natriumhydroxydlösung. — d) 5 Teile (a) + 3 Teile (b) + 1 Teil (c). — e) 20 g Kaliumbromid in 50 ml Wasser + 8 g Brom auf 1000 ml. — f) 45 ml (d) + etwa 1 ml (e) unmittelbar vor Gebrauch mischen. — *Verfahren:* Zu 4 ml Lösung (1) gibt man mit einer Capillarpipette 0,02 oder 0,01 ml Serum, Plasma oder Blut, spült die Pipette mit der Mischung wiederholt aus und zentrifugiert nach wenigen Min. Langhalskolben werden mit 5 ml (2f) und 3 ml der klaren zentrifugierten Lösung beschickt und mit staubfreien Korken verschlossen. Blindversuche werden entsprechend mit 5 ml (2f) und 3 ml (1) angesetzt. Nach 2 min setzt man einige Krystalle Kaliumjodid und 2—3 ml 18%ige Salzsäure zugleich einer der Proben zu und titriert das überschüssige Hypobromit mit 0,001 n Thiosulfatlösung. Wenn S die von der Probe, B die bei der Blindbestimmung verbrauchten ml (3) sind, ist $(B—S) \cdot 31{,}3$ = mg% Stickstoff.

B. Bestimmung des Harnstoffs. Reagenzien: 1. Pufferlösung. 31,5 g Natriumacetat + 2 g Natriumoxalat + 1 g Saponin purum + 2,1 ml Eisessig auf 1000 ml. 2. Vergleichslösung. a) Vorratslösung. 13,2 g Ammoniumsulfat auf 1000 ml (entspricht 600 mg%iger Harnstofflösung). — b) Arbeitslösung. 10 ml (a) + 50 ml Glycerin purum auf 100 ml (Lösung hält sich bei 0° unbegrenzt). — 3. Enteiweißungs-

[1] Analytica Chimica Acta **3,** 674 (1949).

[2] F. Rappaport und F. Eichhorn, J. Lab. a. clin. Med. **32,** 1034 (1947); vgl. diese Z. **131,** 234 (1950).

lösung. 10,5 ml 10%ige Natriumwolframatlösung + 50 ml Wasser + 23 ml n Schwefelsäure auf 100 ml + 0,4 g Dinatriumphosphat als Stabilisator. — 4. Ureasesuspension. 30 g Jack-Bohnenmehl werden mit 50 ml 0,001 n Schwefelsäure 30 min geschüttelt. Nach Zusatz von 150 ml Glycerin wird gut gemischt, über Nacht stehengelassen und die Lösung dann durch Leinen oder mehrere Lagen Gaze filtriert (bei 0° unbegrenzt haltbar). — 5. Nesslers Reagens. — *Verfahren:* 0,48 ml einer Mischung von 6 ml (1) und 0,2 ml (4) bringt man in ein Zentrifugenrohr mit rundem Boden. Dazu gibt man 0,02 ml Blut mit einer Sahlipipette und spült diese gut mit der Flüssigkeit aus. In ein zweites Rohr füllt man 4,8 ml Ureasepuffermischung und 0,2 ml (2b) und erwärmt beide Röhrchen 20 min auf 45°. Der Probe setzt man nun 0,5 ml (3), der Vergleichslösung 5 ml (3) zu. Man zentrifugiert 5 min. Beiden Röhrchen werden dann 0,7 bzw. 7 ml der überstehenden klaren Lösung entnommen und in 2 Reagensrohren mit 0,1 bzw. 1 ml (5) versetzt. Die Färbungen vergleicht man im Helligecolorimeter $[(100 - y)/100] \cdot 60 = mg\%$ Harnstoff (y = Colorimeter-Ablesung). H. Mesech.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut durch direkte Neßlerisation (Methode Karr) befreit La Rosa[1] das Blut nach Folin und Wu von Proteinen und läßt das so erhaltene Filtrat mit Urease bei einer Temperatur von 50° in Gegenwart von Pufferlösung ($p_H = 7$) reagieren. Sodann wird das Ammoniak sofort mit Nesslers Reagens bestimmt und der erhaltene Wert mit einer Testlösung von Harnstoff, der in gleicher Weise mit Urease behandelt wurde, verglichen. Der nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O + \text{Urease} \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

sich vollziehende Vorgang wird durch Peptone, bzw. Aminosäuren nicht beeinflußt. Zur Bestimmung werden 5 ml Testlösung, sowie 5 ml filtriertes Blut mit Pufferlösung (14 g Na-pyrophosphat, 2 g Metaphosphorsäure auf 500 ml Wasser) auf $p_H = 7$ gebracht (als Indikator wird Bromthymol verwandt) und die erforderliche Menge an Urease zugegeben. Die Gefäße werden für die Dauer von 15 min auf 50° erwärmt. Das Volumen wird dann auf 22,5 ml und durch Zugabe von Nesslers Reagenz endlich auf 25 ml gebracht. Die Lösung wird colorimetriert. Man berechnet:

$$\frac{\text{unters. Lösung}}{\text{Testlösung}} \cdot 0{,}075 \cdot \frac{1000}{0{,}5} = \text{Centigramme N von Harnstoff in 1000 ml Blut.}$$

Man erhält nach obiger Methode als Normalwerte folgende Zahlen:
10 bis 15 cg Stickstoff entsprechend 25 bis 30 cg Harnstoff in 1000 ml Blut.
E. Baertich.

Über eine einfache jodometrische Bestimmung des Harnstoffs im Urin berichten Sándor dán (Dickman) und Magda Braun[2]. Zu 3 ml Urin fügt man 3 ml 10%ige Trichloressigsäure, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter. 2 ml des Filtrats verdünnt man mit destilliertem Wasser auf 100 ml. Von dieser Stammlösung gibt man je 1 ml in 4 trockene Zentrifugierröhrchen, die mit 1 bis 4 numeriert werden. In 1 und 2 gibt man 0,3 ml Eisessig, in 3 und 4 0,3 ml einer stets frisch zu bereitenden Lösung von 0,1 g Xanthydrol in 10 ml Eisessig. Die Zugaben dürfen nur längs der Glaswand rasch aus der Pipette einfließen gelassen werden. Man schüttelt erst nach 30 min und zentrifugiert. Zur Titration bedient man sich 4 Hagedorn-Jensen-Kölbchen, entsprechend 1 bis 4 numeriert, die mit Eis gekühlt sein müssen. In jedes gibt man je 2,5 ml destilliertes Wasser und je 5 ml n NaOH-Lösung. Von den Zentrifugaten fügt man genau 0,65 ml hinzu. Die Kühlung mit Eis ist wichtig, damit Ammoniakverlusten vorgebeugt wird. Nach 1 bis 2 min gibt man 2,5 ml einer 10%igen $CaCl_2$-Lösung und sofort danach genau 4,0 ml

[1] Rev. Asoc. bioquim. argent. **16**, 35 (1949).
[2] Orvosi Hetilap **90**, 283 (1949) [Ungarisch].

0,01 n Ca-hypobromitlösung zu. Nach 5 min versetzt man mit 2 ml einer frisch bereiteten 15%igen KJ-Lösung und mit 5 ml 10%iger Salzsäure. Hierauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Aus dem Hypobromit-Verbrauch der ersten zwei (vor der Harnstoff-Ausfällung) und der letzten zwei Bestimmungen (nach der Fällung) ergibt sich die Differenz, die mit 1,01 multipliziert, den Harnstoff-Gehalt in g% liefert. 1 ml 0,02 n Thiosulfat-Lösung entspricht 50,7 μg Harnstoff. H. Freytag.

Eine titrimetrische Methode zur Harnstoff- und Citrullinbestimmung in den Geweben und Flüssigkeiten des Organismus beschreiben V. N. Orechovič und A. A. Tustanovskij[1]. Harnstoff und Citrullin (α-Amino-δ-ureidovaleriansäure) reagieren in stark saurer Lösung quantitativ mit Tryptophan und Diacetylmonoxim unter Bildung von Diacetyltryptophanureid. Diese purpur gefärbte Komplexverbindung ist in starken Säuren beständig und zerfällt beim Verdünnen mit Wasser. 1 Mol Tryptophan reagiert mit 4 Molen Harnstoff oder 3 Molen Citrullin. Bei Tryptophanüberschuß verfärbt sich das Reaktionsgemisch purpurgelb bis gelbgrün, bei unzureichender Tryptophanmenge entsteht eine gelbe bis rosa Färbung.

Reagenzien: 1. Konzentrierte Orthophosphorsäure und Natriumnitritlösung (auf 250 ml Säure werden 2,5 ml 0,18%ige $NaNO_2$-Lösung genommen). 2. 5%ige wäßrige Diacetylmonoximlösung. 3. 0,002 m, 0,001 m und 0,0005 m wäßrige Tryptophanlösungen. 4. 0,18%ige Natriumnitritlösung. 5. 0,01 m, 0,002 m und 0,001 m wäßrige Harnstofflösungen.

Zu 0,2 ml der zu untersuchenden Harnstofflösung werden 0,6 ml Phosphorsäure-Nitritgemisch, 0,07 ml (2 Tropfen) Diacetylmonoximlösung und zunächst 0,035 ml (1 Tropfen) 0,002 molare Tryptophanlösung zugegeben. Das Gemisch wird auf dem siedenden Wasserbad 5 min erwärmt. Nach 1 min werden 1 Tropfen Natriumnitritlösung, nach 4 min 4,1 ml Phosphorsäurenitritgemisch und noch 1 Tropfen Natriumnitritlösung zugegeben. Bei einem optimalen Verhältnis zwischen Tryptophan und Harnstoff tritt eine purpurne Färbung auf. Auf Grund dieser orientierenden Analyse wird die Hauptbestimmung in 4 bis 5 Kölbchen mit verschiedenen Mengen Tryptophan durchgeführt. Auf die Reihenfolge der Reagenzien ist zu achten. Die Harnstoffmenge X errechnet sich nach der Formel $X = m \cdot 1{,}176$, worin m die zugegebene Tryptophanmenge ist. Für Citrullin gilt die Beziehung $X = m \cdot 2{,}56$ Die vorgeschlagene Methode ist sehr empfindlich und gestattet eine Bestimmung von 2 bis 3 μg der Ureide in 1 ml Lösung. A. Trofimow.

Die Bestimmung von Salicylat im Serum kann man nach A. L. Tárnoky und V. Anne L. Brews[2] durchführen, indem man die Salicylsäure mit Methylenchlorid extrahiert und die Färbung mit Eisen(III)-chlorid mißt. Das Verfahren ist eine Modifikation der Methode von P. B. Camponovo[3].

Ausführung: Man gibt 1 ml Serum langsam zu 5 ml Aceton, verschließt mit einem Glasstopfen, schüttelt 3 min heftig und läßt 20 min stehen. Von dem klaren Zentrifugat nimmt man 4 ml, versetzt mit 1 ml Methylenchlorid und 3 ml 0,05%igen wäßriger Eisen(III)-chloridlösung. Das Glas wird durch Umkippen 3 min geschüttelt und 5 min zentrifugiert. Die violett gefärbte Methylenchloridlösung wird abgehebert und gegen eine Standardlösung gemessen (200 mg%ige Salicylsäure-Lösung, die je nach Bedarf auf das 2 bis 5fache verdünnt wird). Die Methode kann nicht auf Vollblut angewendet werden, auch Oxalatplasma ist nicht brauchbar, weil die Oxalsäure mit den Eisen(III)-Ionen reagiert. Bei Verwendung von Ilford-

[1] Biochimija **14**, 444 (1949) (Russisch).
[2] J. clin. Path. **3**, 289 (1950).
[3] Rev. Soc. argent. Biol. **21**, 309 (1945); Rev. Soc. bioquim. argent. **13**, 67 (1946).

Filter 404 oder besser von Filter 624 ist zwischen 5 und 100 mg% Salicylsäure die Farbe der Konzentration proportional. Die Ausbeuten liegen im Mittel zwischen 90 und 94%. K. Hinsberg.

p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol. *Für die Bestimmung von p-Aminosalycilsäure* wurde von A. L. Tárnoky und V. A. L. Brews[1] ein neues Prinzip vorgeschlagen. Durch Decarboxylierung wird m-Aminophenol gebildet, welches diazotiert und durch Kupplung mit N-Naphthyläthylendiamin in einen Farbstoff verwandelt wird. Eine Standardlösung wird hergestellt, indem man 137,9 mg reines Natrium-p-Aminosalicylatdihydrat in 100 ml Wasser löst und sich davon entsprechende Verdünnungen herstellt.

Methode A: 0,2 ml Capillarblut mischt man mit 3,2 ml Wasser, läßt 30 min stehen, schüttelt mit 0,6 ml 20%iger Trichloressigsäure-Lösung und zentrifugiert. 2 ml Filtrat werden in einem Zentrifugenglas mit 4 ml 21,5 n Schwefelsäure 1 Std im Wasserbad erhitzt; man kühlt, neutralisiert teilweise mit 1 ml 8,1 n Natronlauge, kühlt nochmals, verdünnt mit Wasser auf 4,0 ml und fügt 0,2 ml 1%ige Natriumnitrit-Lösung zu. Nach 5 min wird der Überschuß von Nitrit durch 5%ige Ammoniumsulfamat-Lösung zerstört und 20 sec später 1 ml 0,1%ige N-Naphthyläthylendiamindichlorhydrat-Lösung zugefügt. Die rote Farbe entwickelt sich in spätestens 2½ Std und wird dann gegen einen entsprechenden Standardwert mit dem Ilford-Filter 625 gemessen. Das grüne Ilford-Filter 404 gibt keine lineare Eichkurve.

Methode B: Ausführung wie Methode A bis zur Kupplung. Mit der Naphthyläthylendiamin-Lösung wird gleichzeitig 1 ml Alkohol zugesetzt, die Proben werden geschüttelt und die Farbe wird nach 1 Std verglichen (Ilford-Filter 625). Dadurch, daß die Schwefelsäure nach der Decarboxylierung nur teilweise neutralisiert wird, wird der für die Kupplungsreaktion günstige p_H-Wert erreicht. Der Zusatz von Sulfamat darf nicht später als nach 20 sec erfolgen, weil sonst die Farben abblassen. Das Absorptionsmaximum liegt ungefähr bei 550 mμ und ist für das m-Aminophenol wesentlich stärker als für Salicylsäure selber. Bei einem Blutgehalt von 10 bis 20 mg% werden im Mittel 97% (89 bis 102%) wiedergefunden. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure beschreibt Maurice Pesez[2]. Sie beruht auf der Beobachtung, daß die Diazotierungsgeschwindigkeiten für die p-Aminosalicylsäure (PAS) und für m-Aminophenol (MAP) zwar gleich sind, die Diazoniumverbindung von PAS jedoch eine Zersetzung zu β-Resorcylsäure erfährt, während das Diazoniumsalz von MAP stabil bleibt. Durch Kupplung der β-Resorcylsäure mit dem diazotierten MAP erhält man eine orangegelbe Färbung, die photometriert wird. Zur Ausführung löst man 0,1 g Natriumsalz der Aminosalicylsäure in 5 ml Wasser oder 0,1 g der freien Säure in 1 ml n Natronlauge und 5 ml Wasser, fügt 50 ml Wasser und 10 ml 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure zu und ergänzt mit Wasser auf 100 ml. 1 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml Wasser, kühlt mit Eis, fügt 0,5 ml 1%ige $NaNO_2$-Lösung und nach genau 3 min Aufenthalt im Eis 5 ml 10%ige Na_2CO_3-Lösung zu und ergänzt nach 15 min Stehen bei Raumtemperatur mit Wasser auf 20 ml. Dann vergleicht man mit einer Färbung, die mit 1 ml einer Lösung von 0,1 g Natriumsalz der Aminosalicylsäure in 100 ml, der bestimmte Mengen MAP im Bereich von 10 bis 100 μg zugesetzt werden. Die Eichkurve ist praktisch linear.

Die von M. Pesez[3] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der *p-Aminosalicylsäure* (PAS) *in biologischen Flüssigkeiten* beruht ebenfalls auf der Überführung der Säure in m-Aminophenol (MAP), das nach Diazotierung mit

[1] Biochemic. J. **45**, 508 (1949).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 918 (1949).
[3] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1369 (1949).

β-Resorcylsäure gekuppelt wird, worauf man den gebildeten gelben Azofarbstoff colorimetriert.

1. Reine Lösungen von PAS: Eine 10 bis 50 μg enthaltende Probemenge wird mit Wasser auf 2 ml verdünnt. Man fügt 1 ml 10%ige Trichloressigsäure zu und taucht das mit Watte verschlossene Glas 30 min lang in ein kochendes Wasserbad, dann in Eiswasser. Eine Kontrolle von 2 ml wird während dieser Zeit auf 0° C abgekühlt und dann mit 1 ml Trichloressigsäure-Lösung versetzt. Zu beiden eisgekühlten Proben fügt man 3 ml Wasser, 0,5 ml einer Stammlösung von 0,137 g Na-p-aminosalicylatdihydrat in 100 ml Wasser und 0,5 ml 1%iger $NaNO_2$-Lösung. Nach genau 3 min (bei 0° C) gibt man 2 ml 10%ige Na_2CO_3-Lösung hinzu und nach 15 min Stehen, bei gewöhnlicher Temperatur füllt man auf 10 ml mit Wasser auf. Die entstehenden Gelbfärbungen werden elektrophotometriert. An einer mit Verdünnungen der Stammlösung gewonnenen Eichkurve werden die Mengen p-Aminosalicylsäure ermittelt, die der Differenz der Photometer-Ablesungen an beiden Lösungen entsprechen.

2. Zur Bestimmung in *Blut, Serum oder Plasma* fügt man zu 1 ml der mit Fluorid behandelten Probe 2 ml Wasser, dann — bei Blut nach der Hämolyse — 2 ml Trichloressigsäure-Lösung. Man schüttelt, versetzt mit 5 ml Wasser, schüttelt nochmals und filtriert bzw. zentrifugiert. Hierauf verfährt man mit je 2 ml wie unter 1 beschrieben.

3. Harn wird 1 : 100 mit Wasser verdünnt und hiervon werden 1 oder 2 ml der Untersuchung unterworfen.

4. p-Aminosalicylsäure und *m-Aminophenol* können in Abwesenheit von aromatischen Aminen nebeneinander bestimmt werden. Man behandelt eine Probe A nach Erhitzen auf 100°, eine Probe B ohne zu erhitzen und eine Blindprobe C von reinem Wasser (2 ml) wie oben angegeben. Aus den Colorimeterablesungen ergibt sich die Menge PAS aus A—B und die Menge MAP aus B—C.

G. Thomas, P. Roland und A. van den Bulcke[1] überprüften das acidimetrische[2] und das bromometrische[3] Verfahren zur *Bestimmung der p-Aminosalicylsäure* (PAS) *und von m-Aminophenol* (MAP). Außerdem entwickelten die Verfasser ein argentometrisches und ein UV-spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung der p-Aminosalicylsäure.

1. Argentometrische Bestimmung: Vom in Tabletten- oder Dragée-Form befindlichen reinen Na-Salz der PAS wägt man 0,350 bis 0,400 g ein und löst in 20 ml Wasser im 50 ml-Meßkolben auf. Von der reinen Säure nimmt man 0,270 bis 0,300 g, löst diese Menge in geringem Überschuß von verdünnter Sodalösung auf und stellt mit verdünnter Salpetersäure auf p_H 7,0 bis 7,3 ein. Die Flüssigkeitsmenge soll 20 ml betragen. Lösungen aus Ampullen müssen ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure zur Zersetzung der Carbonate versetzt werden. Zu den Lösungen im Meßkolben fügt man 25 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und füllt mit Alkohol zur Marke auf. Man schüttelt und filtriert durch ein trocknes Filter, verwirft die ersten 10 ml, säuert 25 ml des Filtrats mit 2 ml Salpetersäure an und titriert den $AgNO_3$-Überschuß mit 0,1 n NH_4CNS-Lösung in Gegenwart von 0,5 ml Eisenalaunlösung. 1,0 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 21,1 mg Na-Salz der PAS als Dihydrat oder 15,3 mg PAS. Soll auch MAP bestimmt werden, so wendet man noch die bromometrische Methode an, bei der ein PAS- oder MAP-Molekül 6 Atome Br aufnimmt. Werden für die gleiche Einwaage x ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung verbraucht

[1] Z. Pharmacie Belg. **50**, 103 (1950).

[2] Oberwerger, Seymor u. Simmonite, Quart. H. Pharm. and Phamacol. **21**, 292 (1948).

[3] Simmonite, J. Pharm. Pharmacol. **1**, 526 (1949).

und bedeuten x_1 die bei der bromometrischen Titration verbrauchten ml, so errechnet sich aus 0,0211x ($x_1/6$ — x) die Menge des zersetzten PAS-Salzes.

2. Spektrophotometrie: Im Bereich von 220 bis 350 mμ wurde die Absorption von PAS und MAP in Wasser sowie in 0,1 n NaOH- und HCl-Lösung ermittelt. Es ergab sich hierbei, daß in 0,1 n Salzsäure bei 300 mμ der Einfluß des MAP auf die PAS selbst dann sehr gering ist, wenn jenes in merklicher Menge vorliegt. Ampullen-Präparate lassen sich so gut analysieren. Der Absorptionskoeffizient für 300 mμ wurde zu 336 gefunden. H. Freytag.

Für die Bestimmung der p-Aminosalicylsäure und von Sulphetron in Körperflüssigkeiten zieht E. J. Short[1] von den verschiedenen Möglichkeiten die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd vor. Aus Blut gewinnt man einen entsprechenden Extrakt, indem man 0,1 ml Blut mit 11,9 ml Wasser mischt und 6 ml 12%iger Trichloressigsäure zufügt. 4,5 ml des Filtrates werden mit 0,5 ml von 1%igem Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig, welcher mit 2 molarer Natriumacetatlösung gepuffert ist, versetzt. Hierdurch wird das für die Reaktion notwendige p_H-Optimum von 2,0 bis 2,2 erreicht. Man mißt mit Filter 601, das Absorptionsmaximum liegt bei 450 mμ. Es gelingt so die Bestimmung neben Sulphetron. Sollen beide Komponenten bestimmt werden, so kuppelt man mit N-(α-Naphthyl)-Äthylendiamin. Die Ausbeuten schwanken für Sulphetron von 90 bis 116 und für p-Aminosalicylsäure von 94 bis 110%. K. Hinsberg.

Penicillin. J. Philippe et E. Saïas[2] untersuchen eine chemische Methode zur *Bestimmung des Gesamtpenicillins* bei industriellen Kulturen im Vergleich zu einer biologischen Methode. Ihre auf 400 Einzeluntersuchungen begründeten Resultate ordnen sie in ein Koordinatensystem, dessen Ordinate das Ergebnis der chemischen Untersuchung, die Abzisse das Ergebnis des bakteriologischen Testes darstellt. Eine mathematische Auswertung der Resultate zeigt, daß die Methoden gleichwertig sind, und daß die Streuung nach beiden Seiten und für beide Methoden den Wahrscheinlichkeitsgesetzen folgt.

Zur Bestimmung des Penicillins im Harn empfehlen H. Pénau, E. Saïas, N. de Chezelles und D. Benoist[3] die jodometrische Methode nach folgender Vorbehandlung: der Harn wird bei p_H 4 durch Extraktion mit Chloroform von Verunreinigungen befreit, dann das Penicillin bei p_H 2 und 0° mit Chloroform extrahiert. Aus dem Chloroform wird das Penicillin in Natronlauge übergetrieben und nach dem Ansäuern jodometrisch bestimmt. Die Harnmenge richtet sich nach dem Penicillingehalt. Nach Verabfolgung von 300 000 Einheiten muß man in der ersten Stunde 30 bis 50 ml verarbeiten, nach 4 Std. ungefähr 100 ml, nach 48 Std 500 bis 1000 ml. Der Urin muß steril in der Kälte gesammelt werden. Die Probe wird dann mit 25%iger Phosphorsäure auf p_H 4 eingestellt und mit 20% ihres Volumens bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Lösung wird verworfen. Danach gibt man 50 ml $CHCl_3$ zu dem verbleibenden Harn, kühlt durch Eiswasser auf 0° ab, säuert mit Phosphorsäure auf p_H 2 an und schüttelt heftig 3 min lang. Das Chloroform wird abgelassen, die Extraktion ein zweites mal wiederholt und die vereinigten Chloroformschichten mit 1‰ „noir SA 302" versetzt. Nachdem man 15 min unter Eiskühlung hat stehenlassen, wird filtriert und 50 ml des Chloroformextraktes mit 20 ml n Natronlauge geschüttelt. Von der Natronlaugeschicht nimmt man 10 ml und säuert sie mit Salzsäure auf p_H 3,5 an, indem man einen Mischindikator zusetzt, der aus 0,5 g Bromkresolgrün, 0,1 g Methylorange, 5 ml n Natronlauge und dest. Wasser ad 200 besteht. Bei

[1] Biochemic J. 44, (Proc.) LI (1949).
[2] Ann. pharmac. franç. 8, 290 (1950).
[3] Ann. pharmac. franç. 8, 444 (1950).

p_H 3,5 schlägt er in Gelb um. Zu dieser Lösung setzt man 3 oder 4 ml 0,1 n Jodlösung und titriert nach genau 15 min mit 0,1 n Thiosulfat-Lösung zurück. Eine 2. Chloroformprobe wird in derselben Weise mit Wasser statt mit Natronlauge geschüttelt und dieses Titrationsergebnis als Leerwert genommen. Die Titrationsdifferenz mit 6434 multipliziert ergibt den Penicillingehalt in Einheiten in der Probe.

Den Einfluß der Jodkonzentration auf die *jodometrische Titration von Penicillin* studierten T. Canbäck, J. Ehrlen, K. Ilver, F. Reimers und S. Wester[1], weil zwischen den Befunden verschiedener Autoren über die Wirkung der H^+-Ionen Differenzen bestanden. Es wurde festgestellt, das sich Benzylpenicillin (B) und Procain-Penicillin (P) verschieden verhalten und zwar hängt die Jodaufnahme nicht nur vom p_H-Wert, sondern auch vom KJ-Gehalt der 0,01 n Jodlösung ab. Konstante Ergebnisse werden zwischen p_H 4 und 6 erzielt, am besten mit 0,05 n KJ-Lösung bei B und unter 0,05 n KJ-Lösung bei P.

Bei der Bestimmung von Benzylpenicillin ist nach Dorothy J. Hiscox[2] die von J. E. Page und F. A. Robinson[3] angegebene Farbreaktion mit N (α-Naphthyl)-Äthylendiamin nach Nitrierung, Reduktion und Diazotierung nicht zuverlässig, weil Nitrit mit dem Farbreagens reagiert und die Nitrierung nicht vollständig ist. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Nitrierung quantitativ verläuft, wenn das Nitriergemisch verringert wird. Es wird vorgeschlagen 0,5 mg Penicillin oder weniger mit 0,5 ml Nitriergemisch (60 g KNO_3 und 100 ml conz. H_2SO_4) 2 Std im kochenden Wasserbad zu halten. Danach gibt man 5 ml Wasser und 0,2 g granuliertes Zink zu, erhitzt weiter 15 min, führt in einen Meßkolben über, setzt dann 1 ml konzentrierte Schwefelsäure, 1 ml 0,1%ige $NaNO_2$-Lösung und 1 ml 0,25%ige Ammoniumsulfamat-Lösung zu, schüttelt heftig und gibt nach Zusatz von 10 ml 95%igem Alkohol noch 1 ml 1,5%ige Lösung von N (α-Naphthyl)-Äthylendiamindichlorid, frisch bereitet, zu. Nach dem Auffüllen auf 25 ml kann nach 1 Std bei 560 mμ colorimetriert werden. Man findet im Mittel 91,3% wieder, ebensoviel durch U. V. Absorption oder mittels der Farbreaktion mit N-Äthylpiperidin. Die Reagenzien sind jeweils auszutesten.

Die quantitative Bestimmung vom Benzylpenicillin durch Ultraviolett-Absorption haben E. A. Garlock jr. und D. C. Grove[4] untersucht. Sie extrahieren nach Boxer und Everett mit $CHCl_3$ bei p_H 2, wobei basisches Material und neutrales Chloroform unlöslich abgetrennt werden. Man löst 40 bis 50 mg in Wasser zu 25 ml und entnimmt 2 mal 5 ml, von denen eine Probe mit 1 ml 2 n Natronlauge in 15 min inaktiviert wird, um als Leerwert zu dienen. Im Eisbad gibt man 10 ml Chloroform hinzu, bringt die Probe durch Zusatz von 2 ml einer Mischung gleicher Volumina 2 n Natronlauge und 3 m Phosphorsäure auf p_H 2 (zum Leerwert kommt nur 1 ml 3 m H_3PO_4), schüttelt 2 min, zentrifugiert dann, trocknet den abgesaugten $CHCl_3$-Extrakt durch Filtration über Baumwolle und mißt bei 1 cm Schicht im Quarz-Spektrographen gegen den Leerwert bei 264,5 mμ. Je nach dem Gehalt an Penicillin G, K und F schwankt die Ausbeute zwischen 70 und 91%. Im Vergleich mit der N-Äthyl-Piperidin-Methode ist die Ausbeute im Durchschnitt größer. Die Methode ist aber nicht anwendbar in Gegenwart von Procain-Penicillin. Wahrscheinlich ist sie jedoch in Nährlösungen anwendbar.

In Handelspräparaten läßt sich *Benzylpenicillin* nach H. Pénau, G. Hagemann, G. G. Leclère und R. Viennet[5] spektrometrisch genau bestimmen,

[1] J. of Pharmacy **2**, 364 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 722 (1950).
[3] Nature **158**, 910 (1946).
[4] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Scient. ed. **39**, 398 (1950).
[5] Ann. pharmac. franç. 8, 450 (1950).

wenn man statt in wäßrigem Milieu in *alkoholischer* Lösung arbeitet. In dieser Lösung sind ein ausgesprochenes Minimum der Absorption bei 2800 Å und ein Maximum bei 2630 Å vorhanden. Aus der Messung der Extinktionsdifferenz kann der Penicillingehalt bis auf ± 2% genau berechnet werden. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Zur Ausführung wird das Präparat zuerst in 5 ml dest. Wasser gelöst, dann mit Alkohol auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 1 cm Schichtdicke und 2630 und 2800 Å gemessen.

Die Bestimmung des Procains in Procain-Penicillin hat sich aus vielen Gründen sowohl in reinen Präparaten, wie in öligen Suspensionen als notwendig erwiesen. W. H. C. Shaw[1] konnte zeigen, daß man durch Diazotierung in saurer Lösung die Menge des Procains sehr genau erfassen, und daß man aus einem Procain-Penicillin aus ammoniakalischer Lösung das Procain mit Chloroform extrahieren kann. Der Base selbst kommt die Formel: $C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$ zu. Bei Titration mit 0,1 n Natriumnitritlösung kann man den Endpunkt mit Kaliumjodidstärkepapier sehr genau erfassen und es gelingt noch rund 0,1 g Procain mit einem Fehler von ± 0,2% zu bestimmen. Die Reaktionsbedingungen wie Extraktionsdauer, Temperatur usw., werden genau untersucht und auch aus reinem Procain-Penicillin wurde bei einer Einwaage bei rund 280 bis 290 mg das Procain mit einem Fehler von ± 0,2% wiedergefunden. Auch in öligen Suspensionen läßt sich das Procain ebenso genau bestimmen. Cadmiumjodidstärkepapier: Man löst 4 g Cadmiumjodid in 40 ml warmem Wasser, andererseits rührt man 5 g Stärke zu einer dünnen Paste an, gibt 450 ml kochendes Wasser zu, kocht noch 1 min, setzt dann die Cadmiumjodidlösung zu, kocht nochmals auf und imprägniert Papierstreifen mit der auf 70 bis 80° abgekühlten Lösung.

Ausführung: Man wägt genau 0,27 bis 0,29 g Procain-Penicillin oder etwa 0,9 g ölige Suspension ab, löst in 15 ml Chloroform unter Erwärmen, gibt die Lösung dann in einen Scheidetrichter zu 50 ml Wasser, spült den Becher mit 5 ml warmem Chloroform und 5 ml n NH_3-Lösung nach und schüttelt 2 min heftig. Nach dem Absitzen läßt man die Chloroformlösung abfließen und extrahiert die wäßrige Phase noch je 3 mal mit 5 ml Chloroform. Die Chloroformextrakte werden mit 15 ml 3 n Salzsäure versetzt und 0,1 n Natriumnitritlösung wird unter heftigem Rühren tropfenweise zugesetzt, bis die wäßrige Phase nach 2 min langem Stehen Jodstärkepapier bläut. Der Nitritverbrauch für einen Leerwert wird abgezogen und es entspricht 1 ml 0,1 n Natriumnitritlösung 0,02361 g Procainbase. K. Hinsberg.

Streptomycin. *Spektrophotometrische Methoden zur Bestimmung von Streptomycin* sind bereits früher beschrieben worden. W. Eisenman und C. E. Bricker[2] bringen ein neues Verfahren. J. R. Schenk und M. A. Spielman[3] beobachteten, daß Streptomycin, wenn es in alkalischer Lösung erhitzt wird, Maltol (2-methyl-3-oxy-γ-pyron) bildet. Auf Grund dieser Maltolbildung empfahlen G. E. Boxer, V. C. Jelinek und P. M. Leghorn[4] eine Bestimmungsmethode, die auf der Extraktion des Maltols mit Chloroform und auf seiner Farbreaktion mit Eisen(III)-Salz beruht. Eisenman und Bricker fanden nun, daß das Maltol flüchtig ist, abdestilliert werden kann und dann mit der Eisen(III)-Reaktion zu bestimmen ist.

Gebraucht wird eine Wasserdampf-Destillationsapparatur. Man nimmt 4 ml einer Lösung, die zwischen 50 und 2500 Einheiten Streptomycin enthält, gibt hierzu 1 ml 5 n Natronlauge, erhitzt das Gefäß 3 min lang in einem Wasserbad und kühlt

[1] J. of Pharmacy **1**, 514 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1507 (1949).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2276 (1945).
[4] J. of Biol. Chem. **170**, 491 (1947).

auf Raumtemperatur ab. Dann setzt man 2 ml 5 n Schwefelsäure und 1 g Ammoniumsulfat zu, destilliert im Wasserdampfstrom und sammelt 10 ml Destillat. Wenn die Probe mehr als 500 Einheiten Streptomycin enthält, gibt man 1 ml 2%iger 2 n salzsaurer Lösung von Eisen(III)-chlorid zu und mißt die Farbe bei 550 mμ gegen einen Leerwert, der aus 1 ml Reagens und 10 ml Wasser besteht. Enthält die Probe weniger als 500 Einheiten gibt man 1 ml Phenolreagens nach Folin und Ciocalteu zu, nach 1 bis 2 min 3 ml 20%ige Natriumcarbonat-Lösung und mißt dann die Farbe bei 775 mμ gegen einen Leerwert. Aus entsprechenden Eichkurven wird der Streptomycingehalt entnommen. Die Übereinstimmung bei Testproben bekannten Gehaltes ist gut. Im Vergleich mit dem biologischen Versuch sind die Übereinstimmungen meistens sehr befriedigend. Es ist wichtig, daß die zu bestimmende Flüssigkeit fast zur Trockne eingedampft ist, wenn 10 ml Wasser abdestilliert sind. Dies kann leicht erreicht werden, wenn sowohl der Dampfentwicklungskolben, wie das Reaktionsgefäß erhitzt werden. Einige Nährbödenansätze mit einer geringen Streptomycinaktivität wurden ebenfalls untersucht und mit beiden Reagenzien Übereinstimmung innerhalb 3% erhalten. Dies beweist, daß keine störenden Stoffe bei der Destillation mit übergehen. Der Zeitbedarf für jede Analyse ist 30 min, die Destillation selbst dauert weniger als 10 min. K. Hinsberg.

Aureomycin. *Die fluorometrische Bestimmung von Aureomycin* gründen J. C. Seed und C. E. Wilson[1] auf die Beobachtung, daß saure oder neutrale Aureomycinlösungen im U. V. eine gelbe Fluorescenz zeigen, die bald in eine blaue Fluorescenz übergeht. Da gelbe Fluorescenzen in natürlichen Materialien weniger häufig vorkommen als blaue, scheint diese für die Bestimmung wertvoller zu sein. Man behandelt durch 200 Maschensieb gesiebtes aktiviertes Silicagel (Davison) in einem Zylinder von 50 mm × 1 m mit einem Wasserstrom von 100 ml/min, wodurch die kleineren Partikelchen fortgeschwemmt werden. Aus diesem gewaschenen Material stellt man eine Adsorptionssäule von 6 × 30 mm in einem 20 cm langen Rohr her, läßt 1 ml Serum ohne zu saugen durchlaufen, gibt 1 ml isotonische Salzlösung auf die Säule und schließlich 1 ml 95—100%igen Alkohol. Die Säule darf in keinem Falle trocken werden. Standardproben stellt man her mit Aureomycinlösungen von 0,1—20 μg, die jeweils einem Serum zugesetzt werden. Durch die Salzlösung wird das Serum ausgewaschen, während durch den Alkohol die Fluorescenz verstärkt wird. Der Vergleich der Fluorescenzstärke erfolgt unmittelbar auf der Säule mit U. V. Licht, aus welchem alle sichtbaren Strahlen ausgefiltert sind. Bei Patienten die Oral oder i. v. Aureomycin erhalten hatten, fand man nach der neuen Methode im Durchschnitt etwas mehr als nach dem biologischen Test. K. Hinsberg.

Die fluorometrische Bestimmung von Aureomycin im Blut und Harn gelingt nach A. Saltzman[2] durch unmittelbare Adsorption an Decalso (Pfalz & Bauer, Inc., N. Y.), einem Kationenaustauscher, welcher feinst gepulvert ist und mit Essigsäure und destilliertem Wasser gewaschen wird. Die Elution erfolgt mit 5%iger heißer Sodalösung (Aureomycin ist eine schwach basische Verbindung). Ein Leerwert mit aureomycinfreiem Blut bzw. Harn muß ebenfalls angestellt werden. Die Adsorption erfolgt auf einer Säule von 7 cm Länge, auf welche 0,1 ml Serum, Plasma oder Harn mit 5 ml Wasser verdünnt, gegeben werden. Die Adsorption erfolgt durch spontane Filtration ohne Saugen. Die Säule wird zuerst mit 15 ml, dann mit 5 ml Wasser gewaschen, ohne daß gesaugt wird, dann unter geringer Saugwirkung mit 35 ml 100%igem Alkohol. Die Elution erfolgt durch 5 Portionen von je 3 ml 5%iger auf 60° erwärmter Sodalösung. Nachdem die Spontanfiltration zu Ende ist, wird die restliche Flüssigkeit aus der Säule herausgesaugt. In dem alkalischen Filtrat wird

[1] Science (Lancaster, Pa.) **110**, 707 (1949).

[2] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 123 (1950).

die Aureomycinkonzentration durch die blaue Fluorescenz bestimmt (primäre Wellenlänge 3700 Å, sekundäre Wellenlänge 4600 Å). Die Adsorption erfolgt in gleicher Weise unmittelbar aus Serum oder Harn. Bei Zusatzversuchen von 0,5 bis 50 μg werden im allgemeinen 80% oder mehr wiedergefunden. Salicylate geben dieselbe blaue Fluorescenz, werden aber von Decalso nicht zurückgehalten. Zwischen der Fluorescenz und dem Aureomycingehalt besteht eine lineare Beziehung, doch ist darauf zu achten, daß bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Fluorescenz, besonders in der ersten Minute abnimmt. Die Messung muß daher stets zu demselben Zeitpunkt erfolgen. In verschiedenen Seren wurden Mengen von 0,8 bis zu 7 μg im ml gefunden, während der Harn gleichzeitig 40—54 μg enthielt.

K. Hinsberg.

Zur Ascorbinsäurebestimmung im Blut eignet sich nach W. Daubenmerkl[1] die Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Das gebildete Osazon ist in Schwefelsäure mit roter Farbe löslich und kann in dieser Lösung colorimetrisch bestimmt werden. Das Verfahren hat gegenüber den Methoden mit Methylenblau oder Dichlorphenolindophenol viele Vorteile.

Man oxydiert am besten in Gegenwart von aktivierter Tierkohle „Merck", die mit Salzsäure und Wasser eisenfrei gewaschen ist und schließlich in 0,3 molarer Trichloressigsäure zu 1% aufgeschwemmt wird. Das Reagens enthält 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0,25 g Thioharnstoff in 100 ml 9 n Schwefelsäure. Man gibt zu 10 ml Trichloressigsäurereagens 5 ml Serum oder Citratblut, filtriert nach 5 min durch aschenfreies Filter, entnimmt 3 ml von dem klaren Filtrat, gibt dazu 1 ml Hydrazinreagens, läßt 4 Std bei 37° stehen, kühlt dann im Eisbad, gibt 5 ml 65%ige eisgekühlte Schwefelsäure so langsam zu, daß Erwärmung vermieden wird, und photometriert nach 30—40 min bei 540 mμ. Man mißt gegen einen Leerwert, wozu ein selbstkonstruiertes photoelektrisches Colorimeter verwendet wird. Die Eichkurve ist fast linear.

Zwischen den eigenen Ergebnissen der beschriebenen Methode und der Bestimmung mit Dichlorphenolindophenol nach Farmer und Abt besteht eine erhebliche Divergenz, besonders wenn die Proben längere Zeit in Form von koaguliertem Blut transportiert wurden. Bei *frischem* Blut findet man mit Dinitrophenylhydrazin im Mittel 0,98, mit Dichlorindophenol 0,83 mg%. Kochen in Trichloressigsäure zerstört die Ascorbinsäure vollkommen[2].

Bei Zusatzversuchen mit 0,2 mg% Ascorbinsäure werden praktisch 100% wiedergefunden. In Normalseren schwankt der Ascorbinsäuregehalt zwischen 0,21 und 1,02 mg%. Wird das Serum gekocht und damit die Ascorbinsäure zerstört, bleibt nur noch ein Farbwert übrig, der 0,01—0,06 mg% entspricht. Wird das Blut mit der Post verschickt, so sind die mit der Dichlorindophenolmethode gefundenen Werte wesentlich zu niedrig. Wird frisches Blut verarbeitet, so sind die Werte annähernd gleich, mit der neuen Methode findet man 0,98, mit der Reduktionsmethode 0,83 mg%.

K. Hinsberg.

[1] Acta pharmacol. (Køben h.) **5**, 270 (1949); Acta med. scand. (Stockh.) **138**, Suppl.-Bd. **239**, 209 (1950).

[2] Eine genaue Beschreibung der Bestimmungsmethode vgl. auch Acta Pharm. Toxikologica **3**, 270 (1949).

Namen- und Sachverzeichnis zum 132. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abrahamczik, E. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb 41.

Acosta, R., siehe Kemmern, A. R.

Adams, D. F. Polarographische Bestimmung von Titan 382.

Adams, G. A., und Castagne, A. E. Bestimmung von Cellulose in Stroh-Holocellulose 448. — Bestimmung des Lignins in Getreidestroh 448.

Afanas'ev, B. N. Anwendung von Chloramin zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen 306.

Afanas'ev, B. N., und Uralskaja, A. V. Neue Farbreaktion auf Wismut-Ion 125.

Agren, G., siehe Edman, P.

Ahrland, St., siehe Ljunggren, G.

Albanese, A. A., Frankstone, J. E., und Irby, V. Bestimmung des Methionins bei Anwesenheit von Homocystin oder Tryptophan 3.

Aleksandrov, G. P., und Ševčenko, E. A. Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalimineralien 50.

Alekseeva, A. J. Spektralanalytische Bestimmung von Bi, Sb, Sn, Cu, Zn und Ag in metallischem Blei 113.

Alekseeva, A. J., und Najmark, L. É. Spektrographische Bestimmung von Antimon in Blei 359.

Alexander, W. J., und Mitchell, R. L. Schnellbestimmung der Celluloseviskosität nach der Nitrierungsmethode 447.

Allen, W. F., und Beamish, F. E. Rhodiumanalyse 62.

Allgeier, R. J., siehe Wisthoff, R. T.

Allsopp, C. B. Bestimmung von Senfgas 193.

Alpatow, M. S. Spektrographische Phosphorbestimmung in Gußeisen 113.

Alquist, F. N., siehe Kauer, K. C.

Altmann, H., siehe Altschul, R.

Altschul, R., und Altmann, H. Quantitative Bestimmung von Metall-Ionen über die Sulfide 285.

Amberger, K., und Wheeler-Hill, E. Zusammensetzung von Haferöl 410.

Amis, E. S., siehe West, Ph. W.

Anderson, K., Bettis, E. S., und Revinson, D. Titration im Hochfrequenzfeld 289.

Angell, E., siehe Auerbach, M. E.

D'Ans, J. Bestimmung von Rubidium neben Kalium in Carnalliten 438.

Arcand, G. M., siehe Swift, E. H.

Arden, T. V., Burstall, F. H., und Linstead, R. P. Chromatographische Methode für Nachweis und Bestimmung von Uran 432.

Arends, G., siehe Frerichs, G.

Armistead, W. H. Elektrolytische Bestimmung von Eisen 168.

Auerbach, M. E. Colorimetrische Bestimmung von Aneurin 229.

Auerbach, M. E., Eckert, H. Wm., und Angell, E. Bestimmung von Persulfat in Mehl und Teig 214.

Austin, M. Fällung des Cadmiums als Cadmiumammoniumphosphat 269.

Averbuch, M. M., und Erina, I. J. Schnellbestimmung von Beimengungen in Buntmetall-Legierungen 360.

Ayres, G. H., und Glanville, B. V. Bestimmung von Kobalt und Wasser 59.

Ayres, G. H., und Wells, W. N. Spektrophotometrische Bestimmung von achtwertigem Osmium 62.

Babaev, M. V. Spektralmethoden der Analyse von Ferrolegierungen 361.

Bachem, C., siehe Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 158.

Baernstein, H. D. Bestimmung des Methionins 2, 3. 5. — Huminbildung bei der Hydrolyse mit Jodwasserstoffsäure 21. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Bahner, F., und Neumann, E. Neues, direkt anzeigendes p_H-Meßgerät 391.

Bailey, K. Bestimmung des Methionins 3. — Einfluß der Huminbildung auf den Methioningehalt 22. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Ballczo, H., und Sinabell, J. Mikromaßanalytische Bestimmung des Lithium-Ions in Mineralwässern 442.

Baljuk, S. T., und Mirak'jan, V. M. Volumetrische Bestimmung des Eisens in Eisenoxychinolat 145.

Ballard, C. W., und Ballard, E. J. Colorimetrische Bestimmung von Aneurin 229.

Ballard, E. J., siehe Ballard, C. W.

Ballschmieter, H., siehe Schormüller, J.

Banderet, A., siehe Loeb, C.

Banks, Ch. V., siehe Voter, R. C.

Barber, H., und Grzeskowiak, E. Thioacetamid als Reagens für die qualitative Analyse 34, 281.

Barger, G., und Coyne, F. P. Konstitution des Methionins 1.

Barker, S. B., und Summerson, W. H. Bestimmung der Milchsäure im Wein 346.

Barnes, E. C.; Piros, W. E., Bryson, T. C., und Wiener, G. W. Spektrochemisches Bestimmungsverfahren kleinster Mengen Beryllium 111.

Barnes, R. B., siehe Berry, J. W.

Baron, J. Untersuchungen über die Genauigkeit der Eisenbestimmung in Eisenerzen 155.

Barraclough, A., siehe Sutton, R. W.

Barshad, I. Colorimetrische Bestimmung von Molybdän in pflanzlichem Material mittels Rhodanid und Zinn-(II)-chlorid 129.

Bartlett, siehe Haller.

Baruh, J., siehe Lacourt, A.

Bastian, R., Weberling, R., und Pallilla, F. Differentialanalyse mit einem Spektralphotometer 372.

Bauch, M., siehe Mendel, B.

Baumgarten, P., und Markgraf, I. Reaktion von Nitrit mit Amidosulfonsäure 329.

Beach, E. T., und Tague, T. M. Gravimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Beamish, F. E., siehe Allen, W. F.

Becher, D. C. Modifikation der Kjeldahl-Methode 297.

Beck, G. Zentrifugiertiegel 397.

Becker, W. W. Bestimmung stickstoffhaltiger Gruppen 313.

Beeck, O., siehe Burk und Grummitt. Recent Advances in Analytical Chemistry 36 [L].

Beeghly, H. F. Stickstoffbestimmung in Erdölen 156.

Beermann, C., siehe Hartmann, H.

Belcher, R., und Spooner, C. E. Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel 176.

Belic, H. J., siehe Steinberg, R. H.

Bell, D. J., und Palmer, A. Chromatographische Analyse von 1, 3, 4, 6-Tetramethyl-, 1, 3, 4-Trimethyl- und 3, 4-Dimethyl-Fructose 430.

Bell, R. K., siehe Scherrer, J. A.

Bellucci, I. Gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in biologischem Material 450.

Belton, E., und Hoover, C. A. Bestimmung des Methionins 2.

Benoist, D., siehe Pénau, H.

Berenblum, J., und Chain, E. Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material 450.

Berg, R. Fällung des Bleis mit Thionalid 260.

Berger, L. B., siehe Polis, R. D.

Berk, L. C., Kretchmer, N., Holman, R. T., und Burr, G. O. Mikrobestimmung ungesättigter Fettsäuren durch Alkali-Isomerisation 194.

Berlin, T. I. Aluminiumbestimmung in OCS-Bronzen, LOS-Messingen, Kupfer-Silicium- und Kupfer-Nickel-Ligaturen 113.

Berman, L., siehe Sobel, A. E.

Bernheim, A. R., siehe Goldberg, A. S.

Berret, R., und Poirier, P. Halbmikro-Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen 292.

Berry, I. W., Chappell, D. G., und Barnes, R. B. Flammenphotometer 234.

Bertiaux, L. Maßanalytische Bestimmung des Mangans 139.

Berton, A. Analyse organischer Chlorderivate und Lösungsmittel 363.

Bettis, E. S., siehe Anderson, K.

Bevenue, A., siehe Williams, K. T.

Beveridge, J. M. R., und Johnson, S. E. Bestimmung von Phosphatid-Phosphor 196.

Beythien, A. Einführung in die Lebensmittelchemie 67 [L].

Bežan, B. A., siehe Dundur, E. J.

Bhattacharyya, S. C., siehe Guha-Sirgar, S. S.

Bidges, R. W., siehe Churchill, H. V.

Biedermann, W. Bestimmung der flüchtigen Säure in Branntwein 204.

Biefer, K. W., siehe Hadorn, H.

Billis, Ch. E., McDonald, F. G., Niedermeier, W., und Schwartz, M. C. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischem Material 234.

Biltz-Klemm-Fischer. Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie 37 [L].

Birkhofer, T., siehe Kuhn, R.

Birks, L. S., und Brooks, E. J. Analysen durch Röntgenstrahl-Fluorescenz an den Systemen Hafnium-Zirkon und Tantal-Niobium 367.

Birnbaum, S. M., siehe Schtschigol, M. B.

Bishop, E. Nachweis von Anionen 279.

Black, J. F., siehe Heigl, J. J.

Black, M. M., und Schwartz, H. M. Bestimmung von Chitin und Chitinstickstoff 223.

Blaedel, W. J., und Malmstadt, H. V. Hochfrequenz-Titrationsgeräte 288.

Bloche, E., Lévêque, P., und Provisor, H. Polarographische Bestimmung von Uran neben Eisen, Kupfer und Phosphaten 384.

Block, R. J., siehe Jackson, R. W.

Blom, J., und Schwarz, B. Direkte Ammoniakbestimmung bei Kjeldahl-Destillationen 297.

Blum, A. E., siehe Horn, M. J.

Blumer, M., siehe Erlenmeyer, H.

Blunvara, N. B., und Khorana, M. L. Automatische Bürette 289.

Bode, H., siehe Geilmann, W.

Boguth, W. Universal-Mikropipettiergerät 288.

ten Bokkel, H., siehe van de Kamer, J. H.

Boltz, D. F., und Mellon, M. G. Molybdat-Hydrazinsulfatreagens 197.

Boltz, D. F., de Vries, Th., und Mellon, M. G. Polarographische Studien über Molybdänsäure, Molybdänphosphorsäure und Molybdänkieselsäure 383.

Bone, A. D., siehe Weil-Malherbe, H.

Bonnier, E. Bestimmung von Lithium 439.

Bordeianu, C. V. Farbreaktion auf o-Alkyl- oder o-Arylphenol 201.

Borek, E., und Waelsch, H. Bestimmung des Methionins 4.

Borkowski, C. J. Instrumente zur Messung der Radioaktivität 367. — Siehe auch Kraus, K. A.

Botham, G. H., siehe Ryan, J. A.
Boumann, J. Kjeldahl-Methode zur Stickstoffbestimmung in Eiweiß 298.
Bourdon, D. Halbmikrobestimmung von Kalium 438.
Bourson, M., und Fayette, S. Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen 42.
Bowen, C. V., und Pogorelskin, M. H. Kryoskopisches Verfahren zur Ermittlung von γ-Hexachlorcyclohexan 95.
Box, F. W. Bestimmung geringer Mengen Selen in Bleilegierungen 51.
Boxer, G. E., Jelinek, V. C., und Leghorn, P. M. Bestimmung von Streptomycin 467.
Boyd, G. E., siehe Ketelle, B. H.
Braae, B. Elektrometrische Titration von Doppelbindungen organischer Verbindungen 307.
Bradburry, W. C., siehe Whitehead, T. H.
Braekkan, O. R. Bestimmung von Vitamin A in Walfischleberölen 227.
Brancone, L. M., und Fulmor, W. Stickstoff-Bestimmung in schwer verbrennbaren Ring-Verbindungen 293.
Brand, E., und Kassell, B. Bestimmung von Cystin 22. — Siehe auch Kassell, B.
Brandt, C. St., siehe Ellis, G. H.
Brattain, R. R., siehe Weaver, J. R.
Braun, siehe Easley.
Braun, M., siehe Dán, S.
Breckpot, R., und Gobert, C. Spektrometrische Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl 358.
Breckpot, R., und Marzec, K. Spektrometrische Bestimmung von Phosphor in Stahl 358.
Bretthauer, G., siehe Koch, J.
Brews, V. A. L., siehe Tárnoky, A. L.
Bricker, C. E., und Furman, N. H. Polarographische Analyse 376. — Siehe auch Eisenman, W.
Brickson, W. L., siehe Henderson, L. M.
Brode. Katalyse der H_2O_2-Jodidreaktion 436.
Brooks, E. J., siehe Birks, L. S.
Brouwer, E., und Nijkamp, H. J. Chromatographische Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Silofutter 429.
Brown, Sh., siehe Makepeace.
Browning, B. L., siehe Stillings, R. G.
Bruhns, G., Reaktion auf Oxymethylfurfurol 413.
Brunck-Lissner. Quantitative Analyse 39 [L].
Bryant, F. J., und Hardwick, P. J. Volumetrische Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein 126.
Bryant, W. M. D., und Smith, D. M. Bestimmung von Estern in Gegenwart von Aldehyden 315. — Siehe auch Smith, D. M.
Bryson, T. C., siehe Barnes, E. C.
Bühn, T., siehe Kirpal, A.
Bürger, K. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 175. — Chlor- und Brombestimmung in organischen Verbindungen 304.
Buhn, T., siehe Kirpal, A.
vanden Bulcke, A., siehe Thomas, G.
Burk, R. E., und Grummitt, O. Recent Advances in Analytical Chemistry 36 [L].
Burn, J. H. Bestimmung des Methionins 2.
Burr, G. O., siehe Berk, L. C.
Burriel-Marti, F., und Conde, F. L. Reduktion von Eisen(III)-sulfatlösung mit Schwefeldioxyd 144.
Burriel-Marti, F., und Pino Perez, F. Qualitative Erfassung von Nickelspuren 427.
Burriel-Marti, F., und Ramírez-Muñoz, J. Bestimmung von Wismut in Legierungen 358.
Burstall, F. H., siehe Arden, T. V.
Bussmann, G. Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 293.
Butler, B., siehe Lyman, C. M.
Buxtorf, A., siehe Müller, P.
Byerly, W. M., siehe Thomason, P. F.

Le Caine und Waghorne. Ionisationsstrommessungen 392.

Calkins, L. E., und White, M. M. Elektroden für die Spektralanalyse 118.

Calvo, J., siehe Massieu, G. H.

Camponovo, P. B. Bestimmung von Salicylat im Serum 462.

Canbäck, T., Ehrlen, J., Ilver, K., Reimers, F., und Wester, S. Jodometrische Titration von Penicillin 466.

Cannien, M. N., siehe Dunn, M. S.

Cannon, W. A. Bestimmung von Äthylen- und Propylenchlorhydrin 313.

Capitanio, V., siehe Semerano, G.

McCarthy, T. E., und Sullivan, M. X. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Castagne, A. E., siehe Adams, G. A.

Castaigne, P. Glucosebestimmung in kleinen Blutmengen 458.

Castiglioni, A. Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2. 4-Dinitrobenzol (II. Mitteilung) 419 [Or].

Castillo, siehe Stiff.

Caswell, M. C., siehe Stockes, J. L.

Cavallini. Chromatographische Trennung der Brenztraubensäure 454.

Cefola, M., siehe Draney, J. J.

Černichov, Ju. A., und Dobkina, B. M. Anwendung des Natriumdiäthyldithiocarbamats in der analytischen Chemie 282.

Chabert, J., siehe Loeb, C.

Chain, E., siehe Berenblum, J.

Chambers, D. C., siehe Spies, J. R.

Chapman, W. B., siehe Sutton, R. W.

Chappell, D. G., siehe Berry, I. W.

Chargaff, E., Levine, C., und Green, Ch. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Chauveau, J. Argentometrische Titration von Jodsäure und Jodaten 137.

de Chezelles, N., siehe Pénau, H.

Chlopin, N. Ja., Rafalovič, N. A. und Privalova, K. P. Bestimmung des Phosphat-Ions 383.

Christenssen, B. E., Wang, C. H. Davies, I. W., und Harriss, D. 1-Nitroindandion-(1,3) als Reagens 306.

Churchill, H. V., Bidges, R. W., und Rowly, R. J. Bestimmung des Fluors 336.

Claesson, O., siehe Nordfeldt, S.

Claesson, S. Refraktometer 373.

Claiborne, E. B., und Fuqua, M. C. Bestimmung von Dimethyläther in Methylchlorid 190.

Clarck, H. M., und Jones, J. W. Tabellen der Halbwertszeiten 369.

Clark, H. T. Bestimmung des Methionins 2. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Clegg, D. L., siehe Niederl, J. B.

McClelland, J. A. C. Bestimmung der seltenen Erden in Mineralien 111. — Spektrographische Bestimmung der seltenen Erden 358.

Clifford, P. A., siehe Wichman, H. J.

Coggeshall, N. D. Bestimmung funktioneller Gruppen 187.

Coggeshall, N. D., und Glessner jr., A. S. Bestimmung von Naphthalin und seinen Monomethylderivaten 201.

Cohn, W. E., siehe Tompkins, E. R.

Colson, A. F. Mikrostickstoffbestimmung 294.

Comaford, D. J., siehe Gifford, A. P.

McComb, E. A., siehe Williams, K. T.

Conde, F. L., siehe Burriel-Marti, F.

Condon, F. E., siehe Thornton, V.

O'Connell, P. W., und Daubert, B. F. Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Blut 455.

Conner, A. Z., und Eyler, R. W. Reinheit und Substitutionsgrad von Na-Carboxymethylcellulose 445.

Consden, R., Gordon, A. H., und Martin, A. J. P. Mikroverteilungschromatographie von Alkaloiden und biologischen Aminosäuren 430.

Consden, R., und Synge, R. L. M. Elektrodialyse und Ionophorese zur Bestimmung des Methionins 2.

Cooke, W. D., Hazel, F., und McNabb, W. M. Maßanalytische Uranbestimmung 56. — Volumetrische Eisenbestimmung 142.

Cook, H., siehe Kuhn, R.

Cooley, M. L., und Koehn, R. C. Chromatographische Bestimmung von Carotin in Futtermitteln 228.

Cooper, F. J., siehe Ogg, C. L.

Coryell, C. D., siehe Marinsky, J. A.

Coulson, D. M., Crowell, W. R., und Friess, S. L. Polarographie von Glutathion und Glutathion-Ascorbinsäuremischungen 231.

Coyne, F. P., siehe Barger, G.

Cravioto, R., siehe Massieu, G. H.

Crawshaw, P., siehe Furness, W.

Cropper, F. R., siehe Strafford, N.

Crowell, W. R., siehe Coulson, D. M.

Csányi, L., siehe Szabó, Z.

Csonka, F. A., Lichtenstein, H., und Denton, C. A. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Cumings, J. N. Bestimmung von Kalium 233.

Cupples, H. L. Infrarot-Absorptionsspektrum von γ-Hexachlorcyclohexan 365.

Current, H., siehe Kingsley, G. R.

Curtze, A., siehe Diemair, W.

Custer, J. J., und Natelson, S. Bestimmung von Mikromengen an Jod im physiologischem Material 238.

Cvang, J. J., und Litvinenko, P. M. Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten 215.

Cyvina, B. S. Bestimmung sehr kleiner Mengen Calcium 46. — Bestimmung von Natrium in kleinen Mengen 437.

Dacenko, O. V., siehe Usatenko, Ju. J.

Dahlman, B., siehe Ljunggren, G.

Dailey, B. P. Anwendbarkeit von Mikrowellen und ihrer Spektren in der chemischen Analyse 366.

Daimler, B. H. Capillar-Titrationsgerät 288.

Dalley, R. A. Bestimmung von Pferdefett 206.

Dán, S., und Braun, M. Jodometrische Bestimmung des Harnstoffs im Urin 461.

Daubenmerkl, W. Ascorbinsäurebestimmung im Blut 469.

Daubert, B. F., siehe O'Connell, P. W.

Daubert, siehe Front.

Daubney, C. G., und Sexton, G. E. W. Bestimmung des Eigehaltes in Mayonnaisen 220.

Davenport, W. H., und Thomason, P. F. Colorimetrische Bestimmung von Uran mit Ammoniumthioglykolat 57.

Davies, I. W., siehe Christenssen, B. E.

Davies, W. C., siehe Furness, W.

Davis, H. C. Analyse von Aluminiumlegierungen 381.

Degeynt, E., siehe Lacourt, A.

Deibner, L. Jodometrische Mikrobestimmung von Eisen in Mineralien und Pflanzenaschen 144.

Delépine, M. Dibutylammoniumdibutyldithiocarbamat als Reagens 141.

O'Dell, R. A., siehe Zittle, C. A.

Deltour, G., siehe Michel, O.

Dennstedt, M. Verbrennung schwefelhaltiger organischer Substanzen 175.

Dent, C. E. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Dent, E. C., und Rose, G. A. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Denton, C. A., siehe Csonka, F. A.

Derderian, S. K., siehe Kaufmann, D.

Desbaumes, P., siehe Deshusses, J.

Desgrez, P., siehe Lefèvre, C.

Deshusses, J., und Desbaumes, P. Bestimmung der flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe 317.

Diehl, H., Goetz, Ch. A., und Hach. Bestimmung der Gesamthärte von Wasser 442. — Siehe auch Goetz, Ch. A. sowie Voter, R. C.

D[illegible]., und Curtze, A. Bestimmung des Sulfatschwefels 16. — Chitin in Zellstoffablauge- und Molkenmycel 20.

Diemair, W., und Janecke, H. Ursache des Bitterwerdens von Hafererzeugnissen 410.

Diemair, W., Riffart, H., und Mollenkopf, K. Veratrolverfahren zur Milchsäurebestimmung im Wein 346.

Diemair, W., und Schwindling-Manderscheid, G. Die Isolierung von Nucleinsäuren aus Nährhefen (Torula utilis) 104 [Or].

Diemair, W., und Weiss, K. Bitterwerden von Hafer 411.

Diemair, W., siehe auch Janecke, H.

Dille, J. M., und Koppanyi, T. Bestimmung von Barbituraten 202.

Dinerstein, R. A., und Klipp, R. W. Direkte Bestimmung von Sauerstoff in Petroleumprodukten 75.

Dische, Z. Bestimmung von Pentosen in freier und gebundener Form 459.

Dittrich, M., und Reise. Bestimmung von Blei 262.

Diviš, L., siehe Hovorka, V.

Dobkina, B. M., siehe Černichov, Ju. A.

Domange, L. Bestimmung kleiner Alkalimengen im Glas 439.

Domenjoz, K., siehe Müller, P.

McDonald, F. G., siehe Billis, Ch. E.

Donally, L. H. Bestimmung von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff 198.

Donath, E. Fällung von Zinnsulfid 268.

Donau, I. Wismutnachweis 91.

Dowell, C., und Menaue, P. Huminartige Verbindungen aus Aminosäuren und Furfurol 412.

Drake, B. Frontale Zonenschärfe in der Chromatographie 423.

Draney, J. J., Yanowski, L. K., und Cefola, M. Kaliumdicyanoguanidin zum Nachweis von Schwermetall-Ionen 279.

Drum, J. A., siehe Fearon, W. R.

Dubbs, Cl. A. Universal-Mikroapparatur 396.

Dudenbostel, Jr. B. F., siehe Heigl, J. J.

Dudley, H. C. Bestimmung von Gallium in biologischem Material 236.

Dundur, E. J., und Bežan, B. A. Magnesiumoxyd-Bestimmung in Magnesia usta 40.

Dunlop, A., Stout, P., und Swandish, S. Oxydation von Furfurol 412.

Dunn, M. S., Cannien, M. N., Shankman, S., und Rodeland, L. B. Bestimmung des Methionins 2, 3.

Dunstan, S., und Gillam, A. E. Mikrobestimmung von Pentosen 190.

Duval, Cl., siehe Duval, R.

Duval, R., und Duval, Cl. Überprüfung der Reaktionen auf Kobalt 61. — Nachweis von Uran 52.

Duyckaerts, G., und Michel, G. Quantitative spektrographische Raman-Analyse 366.

Duyckaerts, G., und Pirlot, G. Analyse der Mischung von drei Xylenen 361.

Dwyer, J. M., siehe Stockes, J. L.

Easley und Braun. Bestimmung von Quecksilber 252.

Eckert, H. Wm., siehe Auerbach, M. E.

Edman, P., und Ågren, G. Elektrodialyse und Ionophorese zur Bestimmung des Methionins 2.

Egger, F. Lebensmittelchemisches Taschenbuch 68 [L].

Egiazarov, G. M. Bestimmung des Fettgehaltes fertiger Speisen 206.

Ehrlen, J., siehe Canbäck, T.

Eichhorn, F., siehe Rappaport, F.

Eisenman, W., und Bricker, C. E. Spektrophotometrische Bestimmung von Streptomycin 467.

Eisenstaedt, E. J. Darstellung von 4-Aminoantipyrin 199.

Éjgenson, A. S., und Jachina, P. D. Bestimmung des Gesamtschwefels in Erdölen 157.

Ekedahl, E., und Sillén, L. G. Mathematische Formulierung chromatographischer Vorgänge 424.

Ellis, G. H., und Brandt, C. St. Photoelektrisches Colorimeter 373.

Ellis, R., und Olson, R. V. Aceton als Reduktionsmittel zur Molybdänbestimmung 130.

Elsden, S. R. Chromatographische Bestimmung der niedrigeren flüchtigen Fettsäuren 428.

Elving, Ph. J. Bestimmung der funktionellen Gruppen 187.

Elving, P. J., Ligett, W. B. Chlor- und Brombestimmung in organischen Verbindungen 304.

Enders, C. und Sigurdsson, S. Bitterstoff in Zuckerlösungen 412. — Reaktion auf Methylglyoxal 413.

Eppley, M., und Vosburgh, W. C. Direkte potentiometrische Titration von Dichromat-Ion mit Eisen(II-) ammoniumsulfatlösung 126.

Erina, I. J., siehe Averbuch, M. M.

Erlenmeyer, H., Oppliger, W., Stier, K., und Blumer, M. Bestimmung von Mikromengen an Uran in Gesteinen 55.

Espil, L. Oxydation der Milchsäure 347.

Etheridge, A. T. Trennung von Blei und Wismut in leichtschmelzenden Legierungen 123.

Euler, H. v., Heller, L., und Högeberg, K. G. Isolierung von Nucleinsäuren 105.

Evans, B. S. Bestimmung von Selen 51.

Evlanova, A. p_H-Bestimmung industrieller Abwässer 441.

Eyler, R. W., siehe Conner, A. Z.

Eynon, L., siehe Lane, J. H.

Fainer, P., siehe Ryan, D. E.

Faraday. Hexachlorcyclohexane 95.

Farrington, P. S., Niemann, C., und Swift, E. H. Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen 146. — Siehe auch Wooster, W. S.

Fassel, V. A., siehe Smith, A. L.

Fast, E. Spektrographische Bestimmung von Kalium in Eisen-Katalysatoren 116.

Faucherre, J., und Souchay, P. Polarographische Bestimmung von kleinsten Metallmengen in Legierungen 381.

Fayette, S., siehe Bourson, M.

Fearon, W. R., und Drum, J. A. Identifizierung der Zuckerarten 210.

Feather, N. Berechnung der β-Energie von Strahlen 368.

Fehr, F. Methionin in Hefen 19.

Feigl, F., und Pavelka, F. Nephelometrische Calciumbestimmung 48.

Feldman, C. Direkte spektrochemische Analyse von Lösungen 357. — Elektroden für die Spektralanalyse 118. — Spektrographische Bestimmung von Hafnium in Zirkon 112.

Feldmann, F., siehe Fritsch, P.

v. Fellenberg, Th. Bestimmung des Fluors 336. — Methoxylgehalt des Traganths 17.

Ferguson, H. P. Säure-Basenbestimmung in Petroleumschmierölen 79.

Fesenko, N. G. Mikroskopischer Nachweis von Uran mit Anthranilsäure 52.

Filimonov, L. N. Spektralanalyse 109.

Fill, M. A., siehe Stock, J. T.

Finkelstein, N., siehe Smith, W. W.

Fischer, A. Elektrolytische Bestimmung von Zinn 120.

Fischer, R., und Langhammer, T. Identifizierung von Metallen durch Brechungsindex-Bestimmung 280.

Fischer, W., siehe Biltz.

Fischler, F., Hauss, H., und Täufel, K. Bitterstoff in Zuckerlösungen 412.

Flaschka, H. Calciumbestimmung 48. — Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 278. — Reduktorbürette 289. — Schnelle Bestimmung von Calcium und Magnesium 49.

Flaschka, H., und Jakobljevich, H. Anwendbarkeit des Thioacetamids für quantitative Bestimmungen 34, 89, 281.

Flaschka, H., und Spitzy, H. Mikrobestimmung von Calcium 47.

Flaschka, H., und Zavagyl, H. Titration von Eisen mit Ascorbinsäure und deren Anwendung bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium 170 [Or].

Fly, W. H., siehe Smith, G. F.

Förch, J. H. Titriergestell 290.

Folch, J., siehe van Slyke, D. D.

Forbes, R. B., siehe Gammon, N.

Foretj, siehe Heyrovsky.

Forrest, R. A., siehe Kendrick, A. B.

Forster, W., siehe Slotter, K. H.

Fóti, Gg., siehe Schulek, E.

Foulger, J. H. Harnstoffreaktion auf Zuckerarten 210.

Francois, M. Th., und Régent, M. Bestimmung des Schmelzpunktes in Nahrungsmitteln 205.

Frank, siehe Smith, G. F.

Frankstone, J. E., siehe Albanese, A. A.

Freitag, M. Bestimmung von Arsen als Sulfid 34.

Frerichs, G., Arends, G., und Zörnig, H. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Arzneimittelhersteller, Drogisten, Ärzte und Medizinalbeamte 158 [L].

Freudenberg, K., und Ploetz, Th. Methoxylgehalt von Lignin 448.

Frey, H. Titration von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bis zur maximalen Trübung 276 [Or].

Friedemann, T. E., und Haugen, G. E. Bestimmung der Brenztraubensäure 454.

Friess, S. L., siehe Coulson, D. M.

Fritsch, P., und Feldmann, F. Bestimmung von Bis-phenyltrichlormethylmethan 30.

Fritz, J. S. Titration organischer Basen 197.

Front und Daubert. Isomerisation der Fettsäuren 455.

Frost, A. A., siehe Zaukelies, D.

Fuchs, W. Methoxylgehalt der Lignine und Ligninsulfosäuren 20.

Fulmor, W., siehe Brancone, L. M.

Fuqua, M. C., siehe Claiborne, E. B.

Furby, E., siehe Smales, A. A.

Furman, N. H., siehe Bricker, C. E.

Furness, W. Volumetrische Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein 126.

Furness, W., Crawshaw, P. P., und Davies, W. C. Polarographische Bestimmung von Äthylendiamin-Tetraessigsäure 387.

Gad, G., und Manthey, M. Bestimmung der Gesamthärte von Wasser 441.

Gagliardi, E., und Loidl, A. Thioformamid in der quantitativen Analyse. I. Die Bestimmung des Arsens 33 [Or]. — II. Die Bestimmung des Kupfers 87 [Or]. — III. Trennung Kupfer-Arsen 274 [Or].

Gagliardo, E., siehe Semerano, G.

Gammon, N., und Forbes, R. B. Bestimmung von Calcium mit Chloranilsäure 47.

Garlock, jr., E. A., und Grove, D. C. Bestimmung von Benzylpenicillin 664.

Garwin, L., und Hixson, A. N. Calciumbestimmung in Gegenwart von Nickel und Kobalt 45.

Gassmann, A. G., und O'Neill, W. R. Spektrographische Analyse von Schmierölen 118.

Gebauhr, W., siehe Geilmann, W.

Geiger-Müller-Zählrohr. Fehlerquellen bei der Messung 370.

Geilmann, W., und Bode, H. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 21. Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe. 1. Teil: Trennung von Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd 250 [Or].

Geilmann, W., und Gebauhr, W. Nachweis des Kohlenoxyds im Blut 81 [Or].

Geilmann, W., und Weibke, F. Fällung des Rheniums mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung 250. — Bestimmung des Rheniums 259. — Trennung des Rheniums 257.

Gélébart, F. Analyse eines Gemisches von Permanganat und Chromat 139. — Bestimmung von freiem Jod, Jodwasserstoff und Jodid nebeneinander 136.

Gel'man, N. E., und Korsun, M. O. Mikroanalytische Stickstoffbestimmung 294.

Gentry, C. H. R., und Newson, D. Großserienmäßige Polarographie 373.

Genung, I. B. Analyse von Cellulosederivaten 188.

Gericke, S., und Kurmies, B. Bestimmung kleiner Fluormengen in verschiedenen Substanzen 335 [Or].

Gerlach, W., und Rollwagen, W. Methode der photometrischen Breite der Spektrallinien 366.

Géro, E. Methoden zur Bestimmung der Ascorbinsäure 69, 70.

Gersdorff, C. E. F., siehe Jones, D. B.

Geršević, A. J. Bleistiftcolorimeter für p_H-Messungen 395.

Gettler, A. O. Quecksilberbestimmung 449.

Gettler, A. O., und Kaye, S. Analysenmethode für Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen in biologischem Material 448.

Getz, C. A., siehe Smith, G. F.

Geurts, J. J., siehe Pieters, H. A. J.

Gibson, J. A., siehe Pringsheim, H.

Gifford, A. P., Rock, S. M., und Comaford, D. J. Analyse der Gemische von Alkoholen und anderen Sauerstoff enthaltenden Verbindungen 371.

Gillam, A. E., siehe Dunstan, S.

Gillard, J., siehe Lacourt, A.

McGillivray, W. A. Bestimmung von Vitamin A 228.

Girschig, R. Anwendung der Methoden der statistischen Kontrolle auf die spektrographische Analyse 110.

Givaudon, J., siehe Woog, P.

Gladrow, E. M., siehe Spedding, F. H.

Glanville, B. V., siehe Ayres, G. H.

Glavind, J., siehe Hartmann, S.

Glazer, R. J., siehe Ljalikov, Ju. S.

Glendenin, L. E., siehe Marinsky, J. A.

Glessner, jr., A. S., siehe Coggeshall, N. D.

Glister, G. A., und Grainger, A. Abtrennung und Bestimmung von Penicillin-Typen 433.

Gneist, K. Bitterwerden von Gelbhafer 410.

Gobert, C., siehe Breckpot, R.

Goetz, Ch. A., Loomis, F. C., und Diehl, H. Haltbarkeit von Dinatriumdihydrogen-aethylendiamin-tetraacetatlösungen 442. — Siehe auch Diehl, H.

Gohr, H., und Scholl, O. Bestimmung der Kieselsäure in Blut und Urin 236.

Goldberg, A. S., und Bernheim, A. R. Bestimmung der Citronensäure 453.

Golden, M. J. Bestimmung von Peroxyden in Petroleum 156.

Goldschmidt, V. M., Nachweis der seltenen Erden 92.

Gonnard, M. P. Methionin in der Biologie 1. — Mikromethode zur Bestimmung des Methionins 3.

Gorbach, G. Mikrobürette 49. — Mikromuffel zum Universalheizstativ 398. — Mikro-Spritzpipette 397. — Zentrifugieren von Niederschlägen 286.

Gordon, A. H.. und Martin, A. J. P. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Gordon, A. H., Martin, A. J. P., und Synge, R. L. M. Chromatographische Bestimmung der niedrigeren flüchtigen Fettsäuren 428.

Gordon, A. H., siehe auch Consden, R.

Gordon, B. E., und Jones, L. C. Verteilungs-Polarographie 376.

Gordon, J. J., und Quastel, H. J. Bestimmung der Milchsäure 347.

Gordon, L., Vanselow, C. H., und Willard, H. H. Fällung des Thoriums und Trennung von den seltenen Erden 125.

Gordon, M., und Mitchel, H. K. Bestimmung von Tryptophan in Eiweißkörpern 159.

Gorfinkel, L., und Skelton, G. S. Bestimmung von Aldehyd in alkoholischen Getränken 203.

Grainger, A., siehe Glister, G. A.

Gramme, L., siehe Séguin, Mm. M.

Grandeau, J., siehe Schlösing, Th.

Grass, H., und Spencer, E. Y. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 390.

Grathwohl, H., siehe Kruhme, H.

Gray, D. J. S. Bestimmung von Fructose in Gärungsflüssigkeiten 208.

Green, Ch., siehe Chargaff, E.

Greene, R. D., siehe Smith, E. L.

Griess, jr., J. C., und Rogers, L. B. Trennung und Bestimmung sehr kleiner Silberspuren in Palladium 67.

Grießbach, Harzaustauscher 242.

Grodski, J. Bestimmung von Chlor und Brom in flüchtigen organischen Verbindungen 304.

Grosdenis, O. Nachweis von Mangan 138.

Grothe, H., und Neckermann, M. Bestimmung kleiner Mengen Wismut in Blei 123.

Grove, D. G., siehe Garlock, jr. E. A.

Grummitt, O., siehe Burk, R. E.

Grzeskowiak, E., siehe Barber, H.

Günther, E., siehe Schwarze, W. K.

Guerin, H. Bestimmung von Spuren Wasser in Methylchlorid 190.

Guha-Sirgar, S. S., und Bhattacharyya, S. C. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts 59.

Gunn, E. L. Spektrographische Bestimmung der metallischen Kontaktgifte in flüssigen Katalysatoren des Krackprozesses 115.

Gunness, M., siehe Stockes, J. L.

Gunther, F. A. Bestimmung von DDT 29, 302.

Gurvic, S. S., und Mel'nikova, P. A. Bestimmung geringer Konzentrationen von Vinylacetat 314.

Gutnik, G. B., siehe Korenman, J. M.

Guzman, J., siehe Massieu, G. H.

Habicht, L. Hehnersche Bichromatmethode zur Bestimmung des Glycerins 191.

Hablitzel, Ch. P., und Jezl, J. L. Bestimmung des Butadien-Dimeren im 1,3-Butadien 309.

Hach, siehe Diehl, H.

Hadorn, H., und Biefer, K. W. Titrimetrische Bestimmung des überschüssigen Natriumcarbonats in Backpulvern 69.

Hadorn, H., und Jungkunz, R. Bestimmung des Coffeins in Kaffee-Extrakten 219. — Bestimmung des Gesamtfettes sowie Bestimmung und Berechnung des Milchfettes in Milchschokoladen 218. — Untersuchung von diätischen Nährmitteln 212.

Haegglund, E. Methoxylgehalt der Lignine und Ligninsulfosäuren 20.

Hagdahl, L., siehe Holman, R. T.

Hagemann, G., siehe Pénau, H.

Haissinsky, M., siehe Yang, J. T.

Hale, C. H., Hale, M. N., und Jones, W. H. Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Erdölen 156.

Hale, F., siehe Lyman, C. M.

Hale, M. N., siehe Hale, C. H.

Hall, D. A. Bestimmung des Blutzuckers 458.

Haller, H. L. DDT-Bestimmung in Schädlingsbekämpfungsmittel 26. — Siehe auch Schlechter, M. S.

Haller und Bartlett. Kryaskopische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 95.

Hallman, N., und Leppänen, V. Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischen Flüssigkeiten 233.

Hamer, A., siehe Strafford, N.

Hampel, G. Schnellmethode zur Rohfaserbestimmung 222.

Hanna, J. G., und Siggia, S. Bestimmung von Chloroform und Bromoform 190.

Hanssen, W. J., siehe Pieters, H. A. J.

Hardwick, P. J. Volumetrische Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein 126. — Siehe auch Bryant, F. J.

Harris, D. H., und Tompkins, E. R. Kationentrennung mit Austauschern 404. — Trennung der seltenen Erden 399.

Harris, W. E., siehe Kolthoff, I. M.

Harriss, D., siehe Christenssen, E. B.

Hartmann, H., und Beermann, C. Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien in Sulfaten und Fluoriden 423 [Or].

Hartmann, S., und Glavind, J. Empfindliche Methode zur Bestimmung von Peroxyden in Fetten und Fettsäuren 206.

Hartwig, I., siehe Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 158.

Harvey, W. T., siehe Lipkin, M. R.

Haslam, J., und Ruddle, L. H. Ermittlung kleiner Mengen von Tetrahydrofurfurylalkohol 198.

Hasselbach, H., und Schwabe, K. Quantitative polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 94 [Or].

Hastewood, G. A. D., und Strookman, T. A. Bestimmung des Blutzuckers 458.

Haugen, G. E., siehe Friedemann, T. E.

Haupt, H., und Olbrich, A. Bestimmung von Blei und Thallium im Cadmiummetall hoher Reinheit 161[Or].

Haurowitz, F., und Lisie, S. G. Bestimmungsverfahren von Thioharnstoff 318.

Hauß, H., siehe Fischler, F.

Havemann, R. Photoelektrischer Titrationsapparat 287.

Hazel, F., siehe Cooke, W. D.

Headlee, A. J. W., siehe Hunter, R. G.

Heath, P., siehe Stock, J. T.

Heigl, J. J., Dudenbostel, jr., B. F., Black, J. F., und Wilson, J. A. Selbstregistrierendes Raman-Spektrometer 365.

Heiß, R. Lebensmitteltechnologie 68 [L].

Hekker, Th., und Schets, A. W. M. Titrimetrische Bestimmung von Natriumalkylsulfaten 196.

Helger, B., siehe Ljunggren, G.

Heller, L., siehe v. Euler, H.

Henderson, L. M., Snell, E. E., und Brickson, W. L. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Hepenstrick, H., siehe Kubli, H.

Herdle, A. J., und Wolthorn, H. J. Analyse von feuerfestem Material mit hohem Silicatgehalt 359.

Herrnring, G., und Wilbrand, U. Vitamin A- und Carotinbestimmung 228.

Hershberg, E. B., und Wellwood, G. W. Kohlendioxyd aus Trockeneis für die Dumas-N-Bestimmung 293.

Heß, G. B. Polarographische Bestimmung von Chloramphenicol 388.

Heß, W. C., und Sullivan, M. X. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2. — Cystinverluste durch Säurehydrolyse 22. — Verhinderung von Cystinverlusten 22.

Heusghem, C., Ponsart, L., und Lenaers, R. Polarographische Mikrobestimmung von Blei in der Toxikologie 391.

Heyrovsky und Foretj. Polarograph 374.

Higuchi, T., Lintner, C. J., und Schleif, R. H. Lithiumaluminiumhydrid zur Bestimmung funktioneller Gruppen 189.

Hilgers, W., siehe Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 158.

Hiller, J., siehe Burk und Grummitt, Recent Advances in Analytical Chemistry 36.

Hipple, J. A., siehe Burk und Grummitt Recent Advances in Analytical Chemistry 36.

Hirschmann, A., siehe Sobel, A. E.

Hiscox, D. J. Bestimmung von Benzylpenicillin 466.

Hiskey, F. G., siehe Hurd, L. C.

Hixson, A. N., siehe Garwin, L.

Högeberg, K. G., siehe v. Euler, K. G.

Hölemann, H. Trennungen des Rheniums 251.

Hoffman, J. I., und Lundell, G. E. F. Destillation im Chlorwasserstoffstrom zur Abtrennung des Rheniums 250.

Hoffmann-Walbeck, A. P., siehe Schlubach, H. H.

Holland, B. R. Bestimmung des Methionins 4.

Holman, R. T., und Hagdahl, L. Trennung normaler gesättigter Fettsäuren 194. — Siehe auch Berk, L. C.

Holmberg, R. W., siehe Kraus, K. A.

Holness, H., und Trewick, R. F. G. Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe in der qualitativen Analyse 280.

Holt, W. L., und Mattson, L. N. Spektrophotometrische Bestimmung von Uracil, Thiouracil 202.

Holth, T. Trennung von Calcium und Magnesium als Oxalat 45.

Holzbecher, Z., siehe Hovorka, V.

Hoogland, J. Zugschirmchen für Laboratoriumsbrenner 398.

Hoogland, P. L., siehe Mendel, B.

Hoover, C. A., siehe Belton, E.

Horáček, J., siehe Přibil, R.

Horn, M. J., Jones, D. B., und Blum, A. E. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2, 5.

Hoste, J. Nachweis von seleniger Säure 50.

Hottenroth, B. Pektine mit geringem Methoxylgehalt 17.

Hovorka, V., und Diviš, L. Bestimmung von Blei mit α-Isatinoxim 122.

Hovorka, V., und Holzbecher, Z. Mikrochemischer Nachweis von Chloraten und Chlorsäure 133.

Huelin, F. E. Bestimmung der Ascorbinsäure 231.

Huelin, F. E. Bestimmung von Dehydroascorbinsäure 232.

Hugo, K. J., und Strasheim, A. Spektrochemische Bestimmung von Antimon in Blei 359.

Hume, D. N. Radiochemische Aktivitätsanalyse 368.

Hummel, J. P. Fluorometrische Bestimmung von Äpfelsäure 452.

Hunter, J. G. Photocolorimetrische Magnesiumbestimmung 43.

Hunter, R. G., und Headlee, A. J. W. Spektralanalyse von Kohle und Kohlenasche 359.

Hurd, L. C., und Hiskey, F. G. Trennung des Rheniums durch Destillation 250.

Hutchens, J. O., und Kaß, B. M. Colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Acetat und Fluoracetat 319.

Idstein, J. Stickstoffgehalt und Reduktionskraft des Bitterstoffes aus Hafer gegenüber Fehlingscher Lösung 411.

Illari, G. Bestimmung aliphatischer primärer Aminogruppen 148.

Ilver, K., siehe Canbäck, T.

Ingram, G. B., und Southern, H. K. Polarographisches Verhalten der Hexachlorcyclohexane 96.

Irby, V., siehe Albanese, A. A.

Irreverre, F., und Sharpless, N. F. Bestimmung von DDT 28.

Ivagin, P. N., siehe Ivagina, P. N.

Ivagina, P. N., Ivagin, P. N., Rudnevskij, N. K., und Strongin, G. M. Spektrographische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumalaun 113.

Iwanow, F. Thioacetamid zum Nachweis von Schwermetallen 34.

Jachina, P. D., siehe Éjgenson, A. S.

Jackson, R. W., und Block, R. J. Notwendigkeit von dl-Methionin und l-Cystin für das Wachstum von Ratten 1.

Jakobljevich, H., siehe Flaschka, H.

Jander, G., und Wendt, H. Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum 37 [L].

Janecke, H., und Diemair, W. Kenntnis der beim Darren von Hafer auftretenden Bitterstoffe 410 [Or].

Janecke, H., siehe auch Diemair, W.

Jayme, G., und Sarten, P. Bildung von Oxymethylfurfurol 447.

Jelinek, V. C., siehe Boxer, G. E.

Jellinek, K., und Kühn, W. Bestimmung des Wismuts 265.

Jensen, C. O., siehe Mattson, A. M.

Jerchel, D., siehe Kuhn, R.

Jezl, J. L., siehe Hablitzel, Ch. P.

Jodl, R. Bestimmung von Wasser in Alkalihydroxyden 440.

Johansson, A. Mikrobestimmung von Wasser 434.

Johnson, M. J., siehe Park, J. Z.

Johnson, S. E., siehe Beveridge, J. M. R.

Jones, D. B., und Gersdorff, C. E. F. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Jones, D. B., siehe Horn, M. J.

Jones, J. W., siehe Clarck, H. M.

Jones, L. C., siehe Gordon, B. E.

Jones, W. H., siehe Hale, C. H.

van der Zoo de Jong, H. H. Blutzuckerbestimmung 457.

Jonxis, J. H. P. Bestimmung von Natrium und Kalium in Blut und Urin 234.

Joukovsky, N. I., und Lowenthal, A. Kaliumbestimmung in Blutserum, Muskelgewebe 233.

Josephson, D., siehe Keeney, D.

Judah, J. D. Mikro- und Ultramikrobestimmung von Chlor 301.

Jungkunz, R., siehe Hadorn, H.

Kägi, F. Bestimmung von Fremdbestandteilen in Käse 216.

Kahane, E., und Rasch, H. Schnellbestimmung des Jodgehaltes von natürlichen Kalkphosphaten 136.

Kainz, G. Mikroacetylbestimmungen 186.

Kainz, G., und Pöhm, M. Mikrountersuchung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen 197.

Kaiser, Spektrograph 55.

Kallmann, H. Messung von Fluorescenzlicht 368.

Kallmann, S. Bestimmung von Zinn in Rohzinn 120.

van de Kamer, J. H., ten Bokkel, H., und Weyers, H. A. Bestimmung von Fett im Stuhl 455.

Karush, F., und Sonenberg, M. Colorimetrische Bestimmungsverfahren langkettiger Alkylsulfate in verdünnten Lösungen 195.

Kass, B. M., siehe Hutchens, J. O.

Kassell, B., und Brand, E. Bestimmung von Methionin 4.

Kassell, B., siehe Brand, E.

Kauer, K. C., du Vall, R. B., und Alquist, F. N. Ultrarotspektrum der Hexachlorcyclohexane 95, 365.

Kaufmann, D., und Derderian, S. K. Spektrographische Bestimmung von Wolfram in Erzen 117.

Kaye, S. Bestimmung des Antimons 449. — Siehe auch Gettler, A. O.

Keeney, D., Patton, St., und Josephson, D. Bitterstoff in Milch 412.

Keijzer, siehe Kolthoff, I. M.

Keller, H., siehe Riffart, H.

Kemmern, A. R., und Acosta, R. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Kendrick, A. B., Swisher, W. P. und Forrest, R. A. Mannitbestimmung durch Perjodattitration 459.

Ketelle, B. H., und Boyd, G. E. Kationentrennung mit Austauschern 404.

Khorana, M. L., siehe Blunvara, N. B.

Khym, J. X., siehe Tompkins, E. R.

Kielhöfer, E. Vergären des Weins 354.

Kindt, B. H., siehe Nichols, M. L.

King, J., und Weston, R. E. Fluorescenzmikroskopie als ein Hilfsmittel bei der Lebensmittel- und Arzneimitteluntersuchung 203.

Kingsley, G. R., und Current, H. Colorimetrische Bestimmung von Äthanol in Blut 452.

Kirk, P. L. Kjeldahl-Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes 295.

Kirk, P. L., Page, und van Slyke, D. D. Extraktion von Plasma 455.

Kirk, P. L., siehe Tompkins, E. R.

Kirkwood. Insekticide Wirksamkeit von γ-Hexachlorcyclohexan 95.

Kirner, W. R. Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen 176.

Kirpal, A., und Buhn, T. Bestimmung des Methionins 2.

Kirpal, A., und Bühn, T. Isolierung von Rohzellmembran aus Hefe 21.

Kirsten, W. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen 291. — Bestimmung von Schwefel 300. — Halogenbestimmung 303. — Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen 292.

Kitchener, J. A., siehe Kressmann, T. R. E.

Kleinert, Th. Bestimmung kleiner Pentosawmengen in Cellulosematerialien 447.

Klemm, W., siehe Biltz.

Klipp, R. W., siehe Dinerstein, R. A.

Kluge, A., und Lehmann, H.-A. Die gasvolumetrische Bestimmung von drei- und fünfwertigem Stickstoff in der gleichen Lösung 328 [Or].

Knjazeva, R. N., siehe Syrokomskij, V. S.

Knowles, H. B., siehe Lundell, G. E. F.

Kobe, F. X. Schnellfettbestimmung zur Betriebskontrolle von Kakaoerzeugnissen 217.

Koch, J., und Bretthauer, G. Über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Süßmost und Wein 346 [Or].

Koehn, R. C., siehe Cooley, M. L.

Kofler, L. u. A. Bestimmung der eutektischen Temperatur 187.

Kofler, L., und Wannenmacher, R. Mikroschmelzpunktbestimmung 187.

Kofranji, E. Verhinderung von Cystinverlusten durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid 22. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Kohman, T. P. Fehlerquellen der Messung mit Geiger-Müller-Zählrohr 370.

Kohn, M. Kobaltnachweis in der Perle 62.

Kolb, J. J., und Toennies, G. Bestimmung des Methionins 2.

Kolb, J. J., siehe Toennies, G.

Kolthoff, I. M., und Harris, W. E. Amperometrische Titration von Mischungen primärer und tertiärer Mercaptane 192.

Kolthoff, I. M., und Keijzer. Bestimmung von Quecksilber 252.

Kolthoff, I. M., Lee, T. S., Stocesova D., und Parry, E. P. Polarographisches Verhalten von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff 385.

Kolthoff, I. M., Leussing, D. L., und Lee, T. S. Bestimmung von 1,10-Phenanthrolin 318.

Kolthoff, I. M., und Sandell, E. B. Elektrolytische Bestimmung von Blei 165.

Kolthoff, I. M., siehe Burk und Grummitt, Recent Advances in Analytical Chemistry 36. — Siehe auch Watters, J. I.

Komarovskij, AG. Spektrographische Bestimmung geringer Calciumgehalte in Stählen 114.

Komárek, K. Polarographische Bestimmung von Kobalt 385.

Konecny, J. Nitrosophenolphthalin als Reagens auf Metallspuren 279.

Konopik, N., und Leberl, O. Colorimetrische p_H-Bestimmung 394.

Koppanyi, T., siehe Dille, J. M.

Kordes, E. Eutektischer Punkt von Gemischen 95.

Korenman, J. M., und Gutnik, G. B. Calciumbestimmung 44.

Korenman, J. M., und Punčik, E. M. Schnellbestimmung des Kobalts 57.

Korsun, M. O., siehe Gel'man, N. E.

Koršunov, J. A., und Malkova, O. P. Polarographische Eisenbestimmung in Aluminiumsulfat 380.

Koršunov, J. A., Sazanova, L. N., Ščennikova, M. K., und Malkova, P. P. Polarographische Bestimmung von Phthalimid, Isatin, Dioxindol und Indigocarmin 386.

Korz, P. D. Visuelle Methode der Spektralanalyse 360.

Korz, P. D., und Kozlova, A. V. Bestimmung des Siliciumgehaltes von Ferrosilicium, Ferromangan, Siliciummangan und des Chromgehaltes von Ferrochrom 114.

Kossel, A., und Kutscher, F. Bestimmung des Methionins 4.

Koulkes, M., siehe Marszak, I.

Kozlov, V. A., siehe Ptitsyn, B. V.

Kozlova, A. V., siehe Korz, P. D.

Krainick, M. K., und Zacherl, H. G. Apparatur zur Chlorbestimmung 301.

Kratz, L. Wirkungsweise und Theorie der Glaselektrode 393.

Kraus, K. A., Holmberg, R. W., und Borkowski, C. J. Präzisions-p_H-Messung mit einer selbsttätig registrierenden Meßanordnung 392.

Krause, H. Bestimmung der Milchsäure im Wein 204.

Kressman, T. R. E., und Kitchener, J. A. Affinitäten von Kationen zu Sulfosäureharz 403.

Kretchmer, N., siehe Berk, L. G.

Kröller, E. Nachweis von Glykolen in Glycerin 191.

Krössin und Wagner. Polarographische Bestimmung des Bleis 163.

Kruckenberg, W. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Krueger, E. O., siehe Washburn, W. H.

Kruhme, H., und Grathwohl, F. Mit Becherglas und Bunsenbrenner 38 [L].

Kruse, H. Wasser. Darstellung seiner chemischen, hygienischen, medizinischen und technischen Probleme 71 [L].

Kubli, H., Hepenstrick, H., und Treadwell, W. D. Potentiometrische Titration der Halogenide mit Silber-Ion 137.

Kudelja, E. S. Darstellung synthetischer Standardproben für die Spektralanalyse 110.

Kühn, W., siehe Jellinek, K.

Kuhl, G. W. Calcium-Nickeltrennung 45.

Kuhn, L. P. Unterscheidung der Kohlenhydrate im Infrarot 364.

Kuhn, R., Birkhofer, T., und Quackenbusch, F. W. Hydrolyse der Adeninthiomethylpentose 21. — Methioningehalt von Agar-Agar 18. — Mikromethode zur Bestimmung des Methionins 3.

Kuhn, R., und Cook, H. Einwirkung von Methylglyoxal auf 5,6-Diaminouracil 414.

Kuhn, R., und Jerchel, D. Triphenylformazan 209.

Kurmies, B., siehe Gericke, S.

Kurth, E. F., und Ritter, G. J. Bestimmung von Cellulose in Hölzern 448.

Kusnjecov, L. I., siehe Nejman, M. B.

Küster, W., und Maag, W. Verluste an Cystin durch Huminbildung 22. — Mikromethode zur Bestimmung der Alkoxyle 24.

Kutscher, F., siehe Kossel, A.

Kuznecov, V. J. (Kuznetsov, V. I.). Farbreaktion auf Ruthenium und Osmium 62. — Reaktion auf Thorium 124.

Kvorning, S. A. Bestimmung des Unverseifbaren in Fettproben 207.

Lachiver, F., und Leloup, J. Mikrobestimmung des Blutjods 238.

Lacourt, A., Sommereyns, G., Degeynt, E., Baruh, J., und Gillard, J. Papierchromatographische Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan 400.

Lacroix, S. Acidimetrische Bestimmung des Aluminium-Ions 118.

Laing, Bestimmung von Rhenium 253.

Lamar, W. L. Bestimmung der Farbe von getrübten Wässern 440.

Lamond, J. Bestimmung von Äthylalkohol in Äthyläther 193.

Lane, J. H., und Eynon, L. Bestimmung des Gesamtzuckers als Glucose 215.

Lane, W. H., siehe Morris, H. E.

Lang, K., und Ranke, O. F. Stoffwechsel und Ernährung 159 [L].

Langhammer, T., siehe Fischer, R.

La Lau, C. Moderne Infrarotspektroskopie 362.

Lauersen, F., und Wahlländer, H. Oxydation von Milchsäure mit Braunstein 347.

Launer, H. F., und Wilson, W. K. Herstellung von Kupferoxydammoniak-Lösungsmittel und Cellulose-lösungen 446.

Lautsch, W. Methoxylgehalt der Lignine und Ligninsulfosäuren 20.

Lavine, T. E. Bestimmung des Methionins 3. — Einfluß der Huminbildung auf den Methioningehalt 22. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Lavkow, B. S. R. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Lawton, J. H. T., siehe Pimmer, R. A. H.

Leberl, O., siehe Konopik, N.

Leclère, G., siehe Pénau, H.

Lecomte, J. Ultrarotspektren von gepulverten anorganischen Substanzen 362.

Lee, T. S., siehe Kolthoff, I. M.

Lefèvre, C., und Desgrez, P. Bestimmung des Methionins 2.

Leghorn, P. M., siehe Boxer, G. E.

Lehmann, H.-A., siehe Kluge, A.

Leloup, J., siehe Lachiver, F.

Lenaers, R., siehe Heusghem, C. 391.

MacLeod, L. D. Mikrobestimmung von Alkohol im Blut 451.

Leppänen, V., siehe Hallman, N.

Lescher, V. L. Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 290.

Leussing, D. L., siehe Kolthoff, I. M.

Lévêque, P., siehe Bloche, E.

Levin, H., siehe Roberts, F. M.

Levine, C., siehe Chargaff, E.

Levit, E. M. Calciumbestimmung in Sideriten und sideritisierten Dolomiten 44.

Lévy, R. Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischer Substanz 305.

Lichtenstein, H., siehe Csonka, C. A.

Lidstone, A. G., Wilson, C. L., und Wilson, D. W. Mikro-Schwefelwasserstoffapparat 396.

Lieb, H., und Schöniger, W. Mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen 188. — Bestimmung von Carbonylgruppen 186.

Liebhafsky, H. A., siehe Zemany, P. D.

Lienhardt, J., siehe Woog, P.

Ligett, W. B., siehe Elving, P. J.

Lindh, K., siehe Ljunggren, G.

Lindsey, A. J. Quantitative elektrolytische Zinnabscheidung 120.

Lingane, J. J. Regulierung des Kathodenpotentials 64.

Lingane, J. J., und Small, L. A. Coulometrische Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jod-Ion 134.

Linhardt, K., und Reichold, E. Bestimmung von Milchsäure 347.

Linstead, R. P., siehe Arden, T. V.

Lintner, C. J., siehe Higuchi, T.

Lipkin, M. R., Mills, I. W., Martin, C. C., und Harvey, W. T. Neue Pyknometer für Öluntersuchungen 72.

Lisie, S. G., siehe Haurowitz, F.

Lißner, A., siehe Brunck.

Liston, M. D., siehe White, J. U.

Litvinenko, P. M., siehe Cvang, J. J.

Livingston, E. M., siehe Maurmeyer, R. K.

Ljalikov, Ju. S., und Glazer, R. J. Feste Tauchelektrode für die polarographische Silberbestimmung 378.

Ljunggren, G., Rynninger, R., Sillen, L. G., Lindh, K., Skåraeus, E., Helger, B., Ahnland, St., und Dahlman, B. Bestimmung kleinster Mengen Uran 53.

Loeb, C., Chabert, J., Banderet, A. und Meybeck, J. Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit, Chlorit und Chlorat 133.

Lötzbeyer, E., siehe Täufel, K.

Lohmann, K. Anleitung zum physiologisch-chemischen Praktikum 159 [L].

Lohr, L. J., siehe Siggia, S.

Loidl, A., siehe Gagliardi, E.

Loomis, F. C., siehe Goetz, Ch. A.

Lowenthal, A., siehe Joukovsky, N. I.

Lowndes, J., siehe Plimmer, R. H. A.

Luce, E. N., siehe Marquard, R. P.

Lugg, J. W. H. Bestimmung des Methionins 2, 4.

Lundell, G. E. F., und Knowles, H. B. Bestimmung des Rheniums 268.

Lundell, G. E. F., siehe Hoffman, J. I.

Luther, H. Raman-Spektroskopie in der Mineralöl-Analyse 73.

Lutwack, R., siehe Swift, E. H.

Lykken, L. Bestimmung funktioneller Gruppen 188.

Lyman, C. M., Moseley, O., Butler, B., Wood, S., und Halé, F. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Lyons, F. B., und Wheeler, T. S. Bestimmung von Carotin in getrockneten Erbsen 229.

Maag, W., siehe Küster, W.

Macheboeuf, M., siehe Munier, R.

Magasanik, J., siehe Wiegner, G.

Maličký, V., siehe Přibil, R.

Malissa, H. Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 278.

Malkova, O. P., siehe Koršunov, J. A.

Malkova, P. P., siehe Koršunov, J. A.

Mallol, A. Beschleunigung des Kjeldahl-Aufschlusses mit Perchlorsäure 416.

Malmstadt, H. V., siehe Blaedel, W. J.

Malpress, F. H., und Morrison, A. B. Halbmikrobestimmung von Lactose allein und in Gegenwart anderer Zucker 211.

Mannelli, G. Colorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure 230.

Mannelli, G. Volumetrische Bestimmung von Blei in Anwesenheit von Kupfer 123.

Mannheim, E., siehe Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 158.

Manthey, M., siehe Gad, G.

Marenzi, A. D. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Marggraf, I., siehe Sabalitschka, Th.

Marinsky, J. A., Glendenin, L. E., und Coryell, C. D. Kationentrennung mit Austauschern 404. — Trennung der seltenen Erden mit Harzaustauschern 399.

Markgraf, I., siehe Baumgarten, P.

Markland, J., siehe Sutton, R. W.

Marquard, R. P., und Luce, E. N. Bestimmung der Doppelbindungen 308.

Marshment, W., siehe Stock, J. T.

Marszak, I., und Koulkes, M. Bestimmung von Acetylenverbindungen 189.

Martin, A. J. P., und Synge, R. L. M. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Martin, A. J. P., siehe auch Consden, R., sowie Gordon, A. H.

Martin, C. C., siehe Lipkin, M. R.

Martin, R. W. Colorimetrische Bestimmung von Phenol 199.

Martini, A. Nachweis von Uran mit Alkalithiocyanat und Sparteinsulfat 52.

Marzec, K., siehe Breckpot, R.

Massieu, G. H., Guzman, J., Cravioto, R., und Calvo, J. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Mattson, A. M., und Jensen, C. O. Colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker 209.

Mattson, L. N., siehe Holt, W. L.

Maurmeyer, R. K., Livingston, E. M., und Zahnd, H. Farbtest für Fructose 207.

Mehlig, J. P., und Shepherd, jr., M. J. Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen in Erzen 146.

Meier, D. J., siehe Swift, E. H.

Meites, L. Titrationen mit Vanadium-(II)-Lösungen 285.

Mellon, M. G., siehe Boltz, D. F., Moss, M. L., Rider, B. F., sowie Woods, J. T.

Mel'nikova, P. A., siehe Gurvic, S. S.

Menaue, P., siehe Dowell, C.

Mendel, B., und Bauch, M. Reaktion auf Glucose 459.

Mendel, B., und Hoogland, P. L. Schnellbestimmung von Blutzucker 459.

van der Meulen, J. H. Bestimmung von Bromid und Jodid in Mineralwässern 443. — Bestimmung von Zinn, Blei und Antimon in Bleilegierungen 153.

Meybeck, J., siehe Loeb, C.

Meyer, F. O. W. Reduktion von Molybdat mit Thioglykolsäure 131.

Meyer, J. Bestimmung der Gesamthärte von Wasser 441.

Michel, G., siehe Duyckaerts, G.

Michel, O., und Deltour, G. Mikrobestimmung von Jod und Brom in jodierten und jodobromierten Proteinen 303.

Milazzo, G., und Paoloni, L. Volumetrische Mikrobestimmung des Iridiums 64.

Miller, B. F., und Muntz, J. A. Bestimmung von Milchsäure im Wein 346.

Miller, O. C., siehe du Vigneaud, V.

Mills, I. W., siehe Lipkin, M. R.

Mirak'jan, V. M., siehe Baljuk, S. T.

Mitchel, H. K., siehe Gordon, M.

Mitchell, J. jr., und Smith, D. M. Bestimmung von Aldehyden in Gegenwart von Ketonen und Bestimmung von Säuren, Estern und Alkoholen 314. — Siehe auch Smith, D. M.

Mitchell, R. L., siehe Alexander, W. J.

Mitchell, Th. J. Bestimmung des Gehaltes an Mark in Zuckerrüben 211.

Mladenceva, O. I., siehe Suchenko, K. A.

Möhlau, E. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 297.

Moeller, T. Entfernung von Oxychinolin durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln 258.

Mogerman, W. D., siehe Scherrer, J. A.

Mojen, H. P. Bestimmung des Paraffingehaltes asphalthaltiger Mineralölprodukte 78.

Mollenkopf, K., siehe Diemair, W.

Molotkowa, A. S., und Solotuchin, W. K. Permanganometrische Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure 194.

Monaghan, P. H., siehe Le Rosen, A. L.

Monnier, D., Roesgen, L., und Monnier, R. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 390.

Monnier, D., Rusconi, Y., und Wenger, P. E. Polarographische, indirekte Bestimmung von Magnesium 378.

Monnier, R., siehe Monnier, D.

Moore, St., siehe Stein, W. H.

Moore, T. Elektrolytische Bestimmung von Eisen 168.

Moos, J. Bestimmung von Asphaltstoffen in Erdöl und Erdölprodukten 74.

Moseley, O., siehe Lyman, C. M.

Moss, M. L., und Mellon, M. G. Colorimetrische Eisenbestimmung 146.

Morris, H. E., Lane, W. H., und Stiles, R. B. Bestimmung von Verunreinigungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen 198.

Morton, R. A., und Stubbs, A. L. Bestimmung von Vitamin A 228.

Munier, R., und Macheboeuf, M. Mikroverteilungschromatographie von Stickstoffbasen 431.

Muntz, J. A., siehe Miller, B. F.

Müller, E., und Reuther, H. Elektrochemisches Praktikum 38 [L].

Mueller, J. H. Entdeckung des Methionins in Caseinhydrolysaten 1.

Müller, O. Methoxylgehalt der Lignine und Ligninsulfosäuren 20.

Müller, P., Domenjoz, K., Wiesmann, R., und Buxtorf, A. DDT-Bestimmung in Schädlingsbekämpfungsmittel 26.

Müller, P. B. Vitaminbestimmung in Lebensmitteln 223.

Muller. Bestimmung von Fett im Stuhl 456.

Murnaghan, M. F. Bestimmung von Calcium im Blutserum 235.

Murray, M. J. Spektrophotometrische Bestimmung der Gesamtphenole in Benzinen und Kresylsäuren 77.

Müting, D. Bestimmung von Methionin 160.

Myers, R., und Swift, E. H. Titration von Arsen (III) 134.

McNabb, W. M., siehe Cooke, W. D.

Najmark, L. É., siehe Alekseeva, A. J.

van Name, R. G. Fällung des Kupfers als Kupferrhodanid 268.

Natelson, S., siehe Custer, J. J.

Nazarenko, V. A., und Spivak, F. G. Bestimmung von Sulfaten und Chloriden in Salzen der Wolfram- und Molybdänsäure 132.

O'Neill, W. R., siehe Gassmann, A. G.

Nejman, M. B., Kusnjecov, L. I., Rabinovič, I. B., und Rjabov, A. W. Polarographische Bestimmung von Pikrinsäure 388.

Nejman, M. B., Rjabov, A. V., und Šejanova, E. M. Polarographische Bestimmung von organischen Halogenverbindungen 386.

Neu, R. Nachweis von Glykolen in Glycerin 191.

Neumann, F., siehe Bahner, F.

Neumann, F. Über eine Fehlermöglichkeit beim Kjeldahlaufschluß mit Perchlorsäure 416 [Or].

Neunhoeffer, O. Einfache und empfindliche Nachweisreaktion für seltene Erden 91 [Or].

McNevin, W. M., und Tuthill, S. M. Trennung des Rhodiums von Iridium 63.

Neveu, N. Bestimmung von Thallium in tierischem Gewebe 357.

Newson, D., siehe Gentry, C. H. R.

Nichols, E. L., und Slattery, M. K. Fluorometrische Bestimmung von Uran 55.

Nichols, M. L., und Kindt, B. H. Photoelektrischer Titrationsapparat 287.

Niederl, J. B., und Clegg, D. L. Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 292.

Niedermeier, W., siehe Billis, Ch. E.

Niemann, C., siehe Farrington, P. S. sowie Sease, J. W.

Nijkamp, H. J. Chromatographische Bestimmung der niedrigen flüchtigen Fettsäuren 428. — Siehe auch Brouwer, E.

Nikitina, O. I. Spektralanalyse basischer Siemens-Martin-Schlacken 115.

Noddack, I. und W. Reduktion von Rhenium (VII) 254.

Norberg, B. Mikrobestimmung von Chlor-Ion in biologischem Material 237.

Nordfeldt, S., Svanberg, O., und Claesson, O. Bestimmung der Rohfaser 222.

Norwitz, G. Elektrolytische Bestimmung des Eisens 168 [Or]. — Elektrolytische Bestimmung von kleinen Mengen Blei als Bleidioxyd 165 [Or].

Noyons, E. Apparat zur Stickstoffbestimmung 298.

Noyons, E. C., siehe Zwiers, J. H. L.

Nutten, A. J. Abtrennung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse 280. — Ursubstanzen für die Maßanalyse 283.

Oberwerger, Seymor und Simmonite. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 464.

Odin, L., und Werner, I. Qualitative Bestimmung reduzierender Zucker im Urin 432.

Oetzel, M., siehe Zeile, K.

Offer, Th. R. Isolierung von Chitin 20.

Ogg, C. L., und Cooper, F. J. Mikroapparatur zur quantitativen Hydrierung von ungesättigten Bindungen 311.

Olbrich, A., siehe Haupt, H.

Olson, R. V., siehe Ellis, R.

Opfer-Schaum, R. Mikrochemischer Nachweis von Aldehyden und Ketonen 187. — Mikro-Schmelzpunktbestimmung 187.

Oppliger, W., siehe Erlenmeyer, H.

Orechovič, V. N., und Tustanovskij, A. A. Titrimetrische Harnstoff- und Citrullinbestimmung 462.

Otto, C. E., siehe Otto, E. B.

Otto, E. B., und Otto, C. E. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb 41.

Ovenston, T. C. J., und Rees, W. T. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd 436.

Pääbo, K., und Rottenberg, M. Mikrohalogenbestimmung in organischen Verbindungen 303.

Page, siehe Kirk, P. L.

Page, H. T., siehe Snowden, F. C.

Page, J. E., und Robinson, F. A. Nachweis von Benzylpenicillin 466.

Page, J. E., und Waller, J. G. Polarographische Bestimmung von Thiomersalat 389.

Pallilla, F., siehe Bastian, R.

Palmer, A., siehe Bell, D. J.

Paoloni, L., siehe Milazzo, G.

Parent, R. W., siehe Verhagen, D.

Park, J. Z., und Johnson, M. J. Bestimmung von Glucose 457.

Parry, E. P., siehe Kolthoff, I. M.

Patrick, W. A., und Wagner, H. B. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in kleinen Konzentrationen 436.

Patton, St., siehe Keeney, D.

Pauly, H. Methoxylgehalt der Lignine und Ligninsulfosäuren 20.

Pavelka, F., siehe Feigl, F.

Payne, S. T. Steigerung der Empfindlichkeit polarographischer Analysen 376. — Siehe auch Price, J. B.

Peltier, S. Bestimmung von Natrium 437.

Pénau, H., Hagemann, G., Leclère, G., und Viennet, R. Bestimmung von Benzylpenicillin 466.

Pénau, H., Saïas, E., de Chezelles, N., Benoist, D. Bestimmung des Penicillins 465.

Pepi, M. St. Photometrische Methode zur Schnellbestimmung von Eisen 145.

Perez, F. P., siehe Burriel-Marti, F.

Perley, G. A. Zusammensetzung von Glassorten für p_H-Glaselektroden 392.

Péronnet, M. Maßanalytische Bestimmung von Chloriden in mit Bichromat versetzten Milchen 216.

Perry, M. A., siehe Thomason, P. F.

Perry, M. H., und Serfass, E. J. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kobalt und Nickel nebeneinander 58.

Perthel, R. jr., siehe Silverstein, R. M.

Pesez, M. Bestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure 463. — Bestimmung der p-Aminosalicylsäure in biologischer Flüssigkeit 463. — Bestimmung von DDT 29.

Petruzzelli, P. A., siehe Vollmar, R. C.

Petterson, E. E., siehe Vollmar, R. C.

Pfeilsticker. Stromschaltung für Spektrographie 55.

Pfützer, G., und Roth, H. Isolierung der Reineiweißfraktion 22. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Philippe, J., und Saïas, E. Bestimmung des Gesamtpenicillins 465.

Philipps, M., siehe Weihe, H. D.

Pieters, H. A. J. Bestimmung von Magnesium in Wasser 41.

Pieters, H. A. J., Hanssen, W. J., und Geurts, J. J. Spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb 40.

Pirlot, G. Bestimmung von Vitamin D_2 362. — Methoden zur quantitativen spektrometrischen Analyse im Ultraroten 361. — Siehe auch Duyckaerts, G.

Piros, W. E., siehe Barnes, E. C.

Plimmer, R. H. A., und Lawton, J. H. T. Bestimmung des Methionins 4.

Plimmer, R. H. A., und Lowndes, J. Bestimmung des Methionins 4.

Ploetz, Th., siehe Freudenberg, K.

Plumel, M. Bestimmung der reduzierenden Zucker mit Kaliumferricyanid 456.

Pöhm, M., siehe Kainz, G.

Poellmitz, G. S., siehe Zemany, P. D.

Pogorelskin, M. H., siehe Bowen, C. V.

La Pointe, C. Bestimmung von Uran 370.

Poirier, P., siehe Berret, R.

Polak, J., und Spitzer, A. Bestimmung des Methionins 2.

Polis, R. D., Berger, L. B., und Schenk, H. H. Phosphormolybdänsäure-Palladium(II)-chlorid-Reagens zum CO-Nachweis 82.

Polley, M. E., siehe Rynasiewicz, J.

Ponsart, L., siehe Heusghem, C.

Potratz, H. A., und Rosen, J. M. Reaktionen auf Wismut und Kobalt 61.

Potter, E. F., siehe Williams, K. T.

Potts, B. R. Polarographische Bestimmung von Titan in Farbpigmenten 121.

Preece, I. A. Isolierung von Hemicellulose 21.

Preuß, E. Spektralanalytischer Nachweis von Thallium 357.

Přibil, R. Analytische Anwendung der Komplexone 38.

Přibil, R., und Horáček, J. Schnellmethode zur Manganbestimmung 140.

Přibil, R., und Maličký, V. Cerimetrische Bestimmung von Kobalt in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat 58.

Přibil, R., und Simon, V. Titration von Mangan mit Ferricyanid 140.

Price, J. B., und Payne, S. T. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in Bronze 149.

Pringsheim, H., und Gibson, J. A. Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen 305.

Privalova, K. P., siehe Chlopin, N. Ja.

Prokop'eva, N. N., und Taganov, K. J. Spektralanalyse von Nickeldrähten 115.

Proske, G. E. Polarographische Messinganalyse 379.

Provisor, H., siehe Ploche, E.

Ptitsyn, B. V., und Kozlov, V. A. Titration von Eisen mit Ascorbinsäure 171.

Punčik, E. M., siehe Korenman, J. M.

Peynaud, E., siehe Ribéreau-Gayon, J.

Quackenbusch, F. W., siehe Kuhn, R.

Quastel, J. H., siehe Gordon, J. J.

Raben, M. S. Bestimmung sehr kleiner Jodmengen 136.

Rabinovič, I. B., siehe Nejman, M. B.

Rafalovič, N. A., siehe Chlopin, N. Ja.

Rafter, T. A. Aufschlüsse mit Natriumperoxyd im Platintiegel 286. — Siehe auch Seelvy, F. T.

Ramirez-Muñoz, J., siehe Burriel-Marti, F.

Rampton, H. C. Bestimmung von Sechserringnaphthenen in Petroleum 76.

Randles. Polarograph.

Ranke, O. F., siehe Lang, K.

Rao, K. V., und Seshadri, T. R. Farbreaktion auf Phenoläther und ihre Derivate 200.

Rappaport, F., und Eichhorn, F. Bestimmung von Reststickstoff und Harnstoff 460.

Rasch, H., siehe Kahane, E.

Rask, O. S. Bestimmung der Kohlenhydrate 215.

Rautanen, N., siehe Virtanen, A. J.

Raymond, F. J., siehe Willmott, P. L.

Rees, W. T., siehe Ovenston, T. C. J.

Régent, M., siehe Francois, M. Th.

Reichold, E., siehe Linhardt, K.

Reimers, F., siehe Canbäck, T.

Reise, siehe Dittrich, M.

Remezzano, siehe Vonesch, E.

Reuther, H., siehe Müller, E.

Revinson, D., siehe Anderson, K.

Reynolds, D. S. Bestimmung des Fluors 336.

Ribéreau-Gayon, J., und Peynaud, E. Bestimmung von Milchsäure im Wein 347.

Richter, F. Colorimetrische Molybdänbestimmung 131. — Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander 49.

Richter, F. P., siehe Smith, G. F.

Rider, B. F., und Mellon, M. G. Indirekte photometrische Bestimmung von Thorium 125.

Riegel, B., und du Vigneaud, V. Bestimmung des Methionins 3.

Riemschneider, R. Zusammensetzung von DDT-31.

Riffart, H., und Keller, H. Bestimmung von Cholesterin 212.

Riffart, H., siehe auch Diemair, W.

Rimbach, E., siehe Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 158.

Ritter, G. J., siehe Kurth, E. F.

Rivet, C. A., siehe Le Rosen, A. L.

Rjabov, A. V., (A. W.), siehe Nejman, M. B.

Roberts, F. M., und Levin, H. Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Ölen und Schmierfetten 80.

Robertson, J. H., siehe Simmons, W. R.

Robinson, F. A., siehe Page, J. E.

Robinson, R. H., und Tansey, R. P. Rasche Analyse von organischen Salzen 195.

Rock, S. M., siehe Gifford, A. P.

Rodden, Cl., J. Bestimmung natürlich vorkommender radioaktiver Elemente 370.

Rodeland, L. B., siehe Dunn, M. S.

Roe, J. H. Bestimmung von Fructose in Gärungsflüssigkeiten 208.

Römpp, H. Chemie der Metalle 37 [L].

Roesgen, L., siehe Monnier, D.

Rogers, L. B., siehe Griess, J. C. jr.

Roland, P., siehe Thomas, G.

Rollwagen, W., siehe Gerlach, W.

Ronzoni, E., und Wallen-Lawrence, Z. Bestimmung der Milchsäure 351.

La Rosa. Bestimmung des Harnstoffs im Blut 461.

Rose, G. A., siehe Dent, E. C.

Rose, H. Bestimmung des Wismuts 265.

Le Rosen, A. L., Monaghan, P. H., Rivet, C. A., Smith, E. D., und Suter, H. A. Strichreagenzien für die Chromatographie 425.

Rosen, J. M., siehe Potratz, H. A.

Rosenbaum, H., siehe Sofin, L. H.

Rosenberg, A. A., siehe Sobel, A. E.

Rosenthal, L. Methoxylgehalt des Traganths 17.

Rosenthaler, L., und Capuano, L. Mohlersche Reaktion auf Benzoesäure 222.

Rossini, Fr. D., siehe Burk und Grummit, Recent Advances in Analytical Chemistry 36.

Roth, H. Bestimmung des Vitamins B_2 in Pflanzen 229. — Siehe auch Pfützer, G.

Rothe, W. Bestimmung von Bromid und Jodid in Mineralwässern 444.

Rottenberg, M., siehe Pääbo, K.

Roudier, A. Chromatographische Analyse 399.

Roughton, F. J. W., und Scholander, P. F. Bestimmung der Gase im Blut 85.

Rowly, R. J., siehe Churchill, H. V.

Rozenberg, I. V. Spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Eisen in metallischem Magnesium 112.

Ruddle, L. H., siehe Haslam, J.

Rudnevskij, N. K., siehe Ivagina, P. N.

Rusconi, Y., siehe Monnier, D.

Russell, R. G. Spektrochemische Analyse von Meerwasserproben 357.

Ryan, D. E. Bestimmung von Palladium mit 2,2'-Dipyridyl 67.

Ryan, D. E., und P. Fainer. Bestimmung von Palladium 67.

Ryan, J. A., und Botham, G. H. Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin in Aluminiumlegierungen 150.

Rynasiewicz, J., und Polley, M. E. Bestimmung von kleinen Mengen Calcium in Natriumsalzen 46.

Rynninger, R., siehe Ljunggren, G.

Sá, A. Nachweis kleiner Palladiummengen mit 5-Methyl-8-Oxychinolin 66.

Sabalitschka, Th., und Marggraf, I. Bestimmung von Vitamin C 231.

Safford, H. W., siehe Stragand, G. L.

Sag, G. Abtrennung des Mangans von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink 141.

Saïas, E., siehe Pénau, H., sowie Philippe, J.

Saltzman, A. Fluorometrische Bestimmung von Aureomycin im Blut und Harn 468.

Samuelson. Anwendung von Basenaustauschern in der analyt. Chemie 241.

van der Sande, siehe Vogelenzang.

Sandell, E. B., siehe Kolthoff, I. M.

Sane, S. C., und Talang, M. S. Schnellbestimmung von Magnesium in Calcium-Magnesiumcarbonaterzen 40.

Sapirstein, L. A. Densitometrische Bestimmungsmethode für schweres Wasser 435.

Sarger, E. E., siehe Smith, W. H.

Sarten, P., siehe Jayme, G.

Sattler, L. Melanoidbindungen 412.

Sattler, L., und Zerban, F. Bitterstoff in Glucose 412. — Reaktion auf Acetol 413.

Savelsberg, W. Schnellbestimmung von Antimon, Zinn und Blei 153.

Sazanova, L. N., siehe Koršunov, J. A.

Ščennikova, M. K., siehe Koršunov, J. A.

Schäfer, H. Bestimmungsmethoden von Calcium im Blutserum und Harn 235.

Schauenstein, E. Stabilisierung von Ascorbinsäure 171.

Schenk, H. H., siehe Polis, R. D.

Schenk, J. R., und Spielman, M. A. Bildung von Maltol aus Streptomycin 467.

Scherrer, J. A., Bell, R. K., und Mogerman, W. D. Elektrolytische Kupferbestimmung 166.

Schets, A. W. M., siehe Hekker, Th.

Schlechter, M. S., und Haller, H. L. Colorimetrische DDT-Bestimmung 29.

Schleif, R. H., siehe Higuchi, T.

Schlösing, Th., und Grandeau, J. Bestimmung des Nitratstickstoffs 329.

Schlubach, H. H., und Hoffmann-Walbeck, A. P. Aufbau der Pektine 17.

Schmidt, M. Chitin in Zellstoffablauge- und Molkenmycel 20. — Methioningehalt von Zuckerrüben 18.

Schöniger, W. Kohlendioxyd aus Trockeneis für die Stickstoffbestimmung 293. — Siehe auch Lieb, H.

Scholander, P. F., siehe Roughton, F. J. W.

Scholl, E. Darstellung der Reineiweißfraktion 23. — Isolierung von Chitin 20.

Scholl, O., siehe Gohr, H.

Schormüller, J. Chitin in Zellstoffablauge- und Molkenmycel 20.

Schormüller, J., und Ballschmieter, H. Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. I. Eine Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefelsäureschwefel in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1 [Or]. — Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. II. Der Einfluß störender Fremdsubstanzen auf die Methioninbestimmung in Lebensmitteln 14 [Or].

Schroeder, H. Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser und Abwasser 445.

Schtschigol, M. B. Potentiometrische Bestimmung von Chlorid neben Bromid und Jodid 138.

Schtschigol, M. B., und Birnbaum, S. M. Potentiometrische Bestimmung von Chromaten und Chloriden nebeneinander 128.

Schulek, E., und Fóti, Gg. Mikrogrammverfahren zur Stickstoffbestimmung 295.

Schwabe, K., siehe Hasselbach, H.

Schwartz, H. M., siehe Black, M. M.

Schwartz, M. C., siehe Billis, Ch. E.

Schwarz, B., siehe Blom, J.

Schwarze, W. K., und Günther, E. Bestimmung von Vitamin C.

Schwarzenbach, G. Analytische Verwendung komplexbildender Substanzen 38.

Schwindling-Manderscheid, G., siehe Diemair, W.

Scott, T. R. Colorimetrische Uranbestimmung nach der Peroxydmethode 56. — Extraktion von Uranylnitrat mit Äther 53.

Scott, W. M. Colorimetrische Bestimmung von Aldehyd 203.

Scurzi, W. R., siehe Williams, K. T.

Sease, J. W., Niemann, C., und Swift, E. H. Bestimmung von Thiodiglykol 134.

Seed, J. C., und Wilson, C. E. Fluorometrische Bestimmung von Aureomycin 468.

Seelvy, F. T., und Rafter, T. A. Aufschlüsse mit Natriumperoxyd im Platintiegel 286.

Séguin, Mm. M., und Gratme, L. Spektrochemische Untersuchung von Kupfer-Beryllium-Legierungen 357.

Seiler, F. Bestimmung der Milchsäure im Wein 346.

Šejanova, E. M., siehe Nejman, M. B.

Semenko, V. A. Trennung des Mangans von den Erdalkalien 141.

Semerano, G., und Capitanio, V. Analyse von Aluminiumlegierungen 381.

Semerano, G., und Gagliardo, E. Polarographische Bestimmung von Eisen, Blei und Zink in Zinkerzen 379.

Serfass, E. J., siehe Perry, M. H.

Serger, H., und Stumpf, A. Nachweis von Stärkesirup in Marmeladen 211.

Seshadri, T. R., siehe Rao, K. V.

Ševčenko, E. A., siehe Aleksandrov, G. P.

Sexton, G. E. W., siehe Daubney, C. G.

Seyfried, W. D., siehe Thomas, B. W.

Seymor, siehe Oberwerger.

Shankman, S., siehe Dunn, M. S.

Shareffkin, D. Methyllumazin 414.

Sharpless, N. F., siehe Irreverre, F.

Shaw, W. H. C. Bestimmung des Procains in Procain-Penicillin 467.

Shell, H. R. Gravimetrische Bestimmung von Natrium mit Zinkuranylacetat 436.

Shepherd, M. J., jr., siehe Mehlig, J. P.

Sherrer, J. A., und Smith, W. H. Colorimetrische Aluminiumbestimmung 149.

Shome, S. Ch. Colorimetrische Bestimmung von Eisen und Kobalt mit Isonitrosodimedon 59.

Shorr, F., siehe Taussky, H. H.

Short, E. J. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und Sulphetron 465.

Sievers, I. J., siehe Smith, W. H.

Šifrin, M. G., siehe Zikeev, T. A.

Siggia, S. Bestimmung funktioneller Gruppen 187.

Siggia, S., und Lohr, L. J. Bestimmung organischer Hydrazine 312.

Siggia, S., siehe Hanna, J. G.

Sigurdsson, L., siehe Enders, C.

Siljewa, E. V., siehe Syrokomskij, V. S.

Sillén, L. G., siehe Ekedahl, E., sowie Ljunggren, G.

Silverman, L. Elektrolytische Bleibestimmung 165.

Silverstein, R. M., und Perthel, R. jr. Verbesserungen für Mikro-Kjeldahl-Bestimmungen 296.

Simard, R. G., siehe White, J. U.

Simon, V., siehe Přibil, R.

Simmonite, Bestimmung der p-Aminosalicylsäure 464. — Siehe auch Oberwerger.

Simmons, W. R., und Robertson, J. H. Bestimmung des Gesamtphosphors in organischen Phosphaten 298.

Sinabell, J., siehe Ballczo, H.

Skåraeus, E., siehe Ljunggren, G.

Skelton, G. S., siehe Gorfinkel, L.

Slade. Insektizide Wirksamkeit von γ-Hexachlorcyclohexan 95.

Slattery, M. K., siehe Nichols, E. K.

Sleight, N. R., siehe Spedding, F. H.

Slotter, K. H., und Forster, W. Bestimmung des Methionins 3, 4.

van Slyke, D. D. Apparat zur Kohlenoxydbestimmung 81. — Entzuckerung 347.

van Slyke, D. D., und Folch, J. Kohlenstoffbestimmung durch nasse Verbrennung 146.

van Slyke, D. D., siehe Kirk, P. L.

Smales, A. A., und Furby, E. Colorimetrische Uranbestimmung 57.

Small, L. A., siehe Lingane, J. J.

Smith, A. L., und Fassel, V. A. Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen von Beryllium und dessen Verbindungen 111.

Smith, A. M., und Wang, T. Bestimmung des Methionins 3, 4.

Smith, D. M., Bryan, W. M. D., und Mitchell, J. Fischersches Reagens 434.

Smith, D. M., und Mitchell, J. jr. Bestimmung von Carbonylverbindungen 315.

Smith, D. M., siehe Bryant, W. M. D., sowie Mitchell, J. jr.

Smith, E. D., siehe Le Rosen, A. L.

Smith, E. L., und Greene, R. D. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Smith, G. F., und Fly, W. H. Ammoniumhexanitratocerat als Ursubstanz 284.

Smith, G. F., und Getz, C. A. Indikatoren zur Vanadinbestimmung 126.

Smith, G. F., und Richter, F. P. Indikatoren zur Vanadinbestimmung 126.

Smith, G. F., Sullivan, V. R., und Frank. Ammonium-hexanitratocerat als Ursubstanz für die Oxydimetrie 284.

Smith, G. M., siehe Willard, H. H.

Smith, G. S. Polarographische Meßzellen mit eingeschmolzenen Tropfcapillaren 375.

Smith, H. W., siehe Smith, W. W.

Smith, R. E., siehe Taylor, J. K.

Smith, W. H., Sager, E. E., und Sievers, I. J. Spektrophotometrische Bestimmungsmethode des Aluminiums mit Aluminon 119.

Smith, W. H., siehe Sherrer, J. A.

Smith, W. M. Analyse von Kohlenwasserstoffen 429.

Smith, W. W., Finkelstein, N., und Smith, H. W. Bestimmung von Mannit 459.

Smythe, J. A. Analyse der Sulfide und Oxyde von Blei und Wismut 152.

Snell, E. E., siehe Henderson, L. M.

Snowden, F. C., und Page, H. T. Verbesserter Kathodenstrahl-Polarograph 374.

Sobel, A. E., Hirschmann, A., und Berman, L. Bestimmung des Methionins durch die chromatographische Analyse 2.

Sobel, A. E., und Rosenberg, A. A. Mikrobestimmung von Vitamin A in Milch 226.

Sobel, A. E., und Werbin, H. Bestimmung von Vitamin A in Walfischleberölen 227.

Sofin, L. H., und Rosenbaum, H. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Solotuchin, W. K., siehe Molotkowa, A. S.

Sommereyns, G., siehe Lacourt, A.

Sonenberg, M., siehe Karush, F.

Souchay, P., siehe Faucherre, J.

Southern, H. K., siehe Ingram, G. B.

Spedding, F. H., und Voigt, A. F. Trennung der seltenen Erden mit Harzaustauschern 399.

Spedding, F. H., Voigt, A. F., Gladrow, E. M., und Sleight, N. R. Kationentrennung mit Austauschern 404.

Spencer, E. Y., siehe Graß, H.

Spicer, G., siehe Strickland, J. D. H.

Spielman, M. A., siehe Schenk, J. R.

Spies, J. R., und Chambers, D. J. Verhalten von Tryptophan in freier und Peptidbindungsform 239.

Spitzer, A., siehe Polak, J.

Spivak, F. G., siehe Nazarenko, V. A.

Spooner, C. E., siehe Belcher, R.

v. Stackelberg, M. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 97.

Stähler, A. Fällung des Cadmiums mit 8-Oxychinolin 271.

Stahre, L. Mikrobestimmung der Citronensäure 319.

Stein, W. H., und Moore, St. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Steinberg, R. H., und Belić, H. J. Untersuchung von feuerfestem Material 359.

Steinitz, K. Kombiniertes Kaliumjodid-Stärke-Reagens 285.

Stier, K., siehe Erlenmeyer, H.

Stiff und Castillo. Qualitativer Nachweis von DDT 28.

Stigwalt, R., siehe Woog, P.

Stiles, R. B., siehe Morris, H. E.

Stillings, R. G., und Browning, B. L. Bestimmung von Furfurol 447.

Stocesova, D., siehe Kolthoff, I. M.

Stock, F. G. Bestimmung der Tomatentrockenmasse in Tomatenerzeugnissen 220.

Stockes, J. L., Gunness, M., Dwyer, J. M., und Caswell, M. C. Mikrobiologische Bestimmung des Methionins 2.

Stock, J. T., und Fill, M. A. Behelfsmäßige Mikrobürette 397.

Stock, J. T., und Heath, P. Schwefelwasserstoff-Fällungen in der qualitativen Halbmikroanalyse 278. — Schwefelwasserstoffapparat 395.

Stock, J. T., Heath, P., und Marshment, W. Mikro-Schwefelwasserstoffapparat 396.

Stockdale, D. Eisentitration mittels Bichromat 145.

Stout, P., siehe Dunlop, A.

Strafford, N., Cropper, F. R., und Hamer, A. Amperometrische Bestimmung von Mercaptanen 192.

Strain, H. H. Chromatographische Trennungen 399.

Stragand, G. L., und Safford, H. W. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 176. — Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 299.

Strasheim, A., siehe Hugo, T. J.

Strickland, J. D. H., und Spicer, G. Reaktion zwischen Mangan(II)-Salz und Perjodsäure 139.

Strongin, G. M., siehe Ivagina, P. N.

Strookman, T. A., siehe Hastewood, G. A. D.

Stross, W. Polarographische Analyse von Leichtmetallen und ihren Legierungen 380.

Stubbs, A. L., siehe Morton, R. A.

Stumpf, A., siehe Serger, H.

Suchenko, K. A., und Mladenceva, O. I. Spektographische Bestimmung von Chrom, Titan, Eisen, Aluminium, Silicium und Mangan in Nickellegierungen 115.

Sugár, E., siehe Szabó, Z.

Sullivan, M. X., siehe McCarthy, T. E., sowie Heß, W. C.

Sullivan, V. R., siehe Smith, G. F.

Summerson, W. H., siehe Barker, S. B.

Suter, H. A., siehe Le Rosen, A. L.

Sutton, R. W., Markland, J., Barraclough, A., und Chapman, W. B. Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch 215.

Suzuki, N. Adeninthiomethylpentose, Vorkommen in Hefen 21.

Svanberg, O., siehe Nordfeldt, S.

Swandisch, S., siehe Dunlop, A.

Swift, E., siehe Sease, J. W.

Swift, E. H., Arcand, G. M., Lutwack, R., und Meier, D. J. Chlorbestimmung nach Volhard 132.

Swift, E. H., siehe Farrington, P. S., Myers, R., sowie Wooster, W. S.

Swisher, W. P., siehe Kendrick, A. B.

Synge, R. L. M., siehe Consden, R., Gordon, A. H., sowie Martin, A. J. P.

Syrokomskij, V. S., und Knjazeva, R. N. Volumetrische Bestimmung von Selen neben Tellur 51.

Syrokomskij, V. S., und Siljewa, E. V. Cerimetrische Titanbestimmung 120.

Szabó, Z., und Csányi, L. Direkte Titration von Chromat-Ion mit arseniger Säure und Diphenylamin 128.

Szabó, Z., und Sugár, E. Titration von Eisen(III)-Ion mit Zinn(II)-chlorid 142.

Täufel, K. Ernährungsforschung und zukünftige Lebensmittelchemie 68 [L]. — Siehe auch Fischler, F.

Täufel, K., und Lötzbeyer, E. Reaktion von Glucose mit Glykokoll 411.

Taganov, K. I. Spektralanalyse metallischer Überzüge 109. — Siehe auch Prokop'eva, N. N.

Tague, T. M., siehe Beach, E. T.

Tansey, R. P., siehe Robinson, R. H.

Tárnoky, A. L., und Brews, V. A. L. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol 463. — Bestimmung von Salicylat im Serum 462.

Taussky, H. H. Mikrobestimmung der Citronensäure 453.

Taussky, H. H., und Shorr, E. Colorimetrische Mikrobestimmung der Citronensäure 453.

Taylor, J. K., und Smith, R. E. Einfluß von Gelatine bei der Polarographie des Bleis 382.

Taylor, R. C., und Young, W. S. Massenspektrometrische Analyse 371.

Telang, M. S., siehe Sane, S. C.

Terrier, J. Bestimmung von Fett, Lactose und Eiweiß in Butter 205.

Theilacker, W. Zur Verwendung von Stärkelösung in der Jodometrie 356 [Or].

Théry, R. Bestimmung des Calciums in Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink und deren Legierungen 47. — Bestimmung des Zinns in Aluminium 150.

Thomas, B. W., und Seyfried, W. D. Massenspektrometrische Bestimmung von Sauerstoff enthaltenden Verbindungen 371.

Thomas, G., Roland, P., und van den Bulcke, A. Bestimmung der p-Aminosalicylsäure 464.

Thomason, P. F., Perry, M. A., und Byerly, W. M. Colorimetrisch-spektrophotometrische Bestimmung von Thorium 124.

Thomason, P. F., siehe auch Davenprot, W. H.

Thornton, V., und Condon, F. E. Infrarot-spektrometrische Bestimmung von Deuteriumoxyd in Wasser 363.

Tiemann, F. Bestimmung des Nitratstickstoffs 329.

v. Tiggelen, A., siehe Wijnen, J.

Tönnies und Mitarb., Bestimmung von Methionin 160.

Toennies, G., und Kolb, J. J. Neutralisationsanalyse zur Bestimmung des Methionins 2.

Toennies, G., siehe Kolb, J. J.

Tomiček, O. u. F. Bestimmung des Rheniums 268.

Tompkins, E. R. Trennung der seltenen Erden 399.

Tompkins, E. R., und Kirk, P. L. Mikrostickstoffbestimmung 295.

Tompkins, E. R., Khym, J. X., und Cohn, W. E. Trennung der seltenen Erden mit Hilfe von Harzaustauschern 399, 404.

Tompkins, E. R., siehe Harris, D. H.

Tournaire, M. Bestimmung des Aluminiumoxydes in Aluminium und seinen Legierungen 151.

Treadwell, W. D., siehe Kubli, H.

Trenner, N. R. Struktur des Penicillins 188.

Treubert, siehe Vanino, L.

Treumann, W. B., und Wall, F. T. Bestimmung der 1,2-Addition in Polymeren und Copolymeren von Butadien 361.

Trewick, R. F. G., siehe Holness, H.

Tristam, G. R. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Triston, S. M. L. Pektin in Trockenei 19.

Tsao, M. U., und Brown, Sh. Mikromethode zur Bestimmung der Brenztraubensäure 454.

Tsuchiya, J. Colorimetrische Bestimmung des Methionins 2.

Tucker, S. H. Aktivierung des Zinks bei der Entwicklung von luftfreiem Wasserstoff 396.

Turba, F. Bestimmung des Methionins 2.

Turkiewicz. Reduktion von Rhenium-(VII) 254.

Tustanovskij, A. A., siehe Orechovič, V. N.

Tuthill, S. M., siehe McNevin, W. M.

Tyler, W. P. Bestimmung von Zink 276.

Tyner, E. H. Calciumbestimmung mit Chloranilsäure 47.

Unterzaucher, J. Halbmikro-Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen 292. — Mikroelementaranalyse 291. — Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 294.

Uralskaja, A. V., siehe Afanas'ev, B. N.

Usatenko, Ju. J., und Dacenko, O. V. Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän 155.

Utzinger, M., siehe Willstätter, R.

Valentin, F. H. H. Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen 185.

DuVall, R. B., siehe Kauer, K. C.

Vandenbosch, V. Polarographische Bestimmung von Titan 382.

Vanino, L., und Treubert. Bestimmung des Wismuts als Metall 266.

Vanselow, C. H., siehe Gordon, L.

Vavrruch, I. Kennzeichnung der Reinheit von raffinierten Zuckern 389.

Verhagen, D., und Parent, R. W. Bestimmung des Vitamins A in Fischleberölen 227.

Veselovskaja, I. M. Spektralanalyse des Ferrosiliciums 114.

Viennet, R., siehe Pénau, H.

Vignal, H. Bestimmung von Chrom 127.

du Vigneaud, V., Miller, O. C., und Wood, C. J. Bestimmung des Methionins 3., siehe auch Riegel, B.

Virtanen, A. J. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Abtrennung 2.

Virtanen, A. J., und Rautanen, N. Bestimmung des Methionins durch Papierchromatographie 2.

Vogel, H. Die Bierhefe und ihre Verwertung 71 [L]. — Die Rohstoffe der Gärungsindustrie 72 [L]. — Sulfitzellstoff-Ablaugen 72 [L].

Vogelenzang und van der Sande. Bestimmung von DDT 29.

Voigt, A. F., siehe Spedding, F. H.

Vollmar, R. C., Petterson, Earl E., und Petruzzelli, P. A. Qualitätskontrolle von Erdölprodukten mittels Röntgenstrahlen-Absorption 78.

Volpi, A. Polarographische Analyse von Magnesiumlegierungen 381.

Vonesch, E., und Remezzano. Bestimmung von Ascorbinsäure 231.

van Voorst, F. Th. Natriumbestimmung in Käse 216.

Vosburgh, W. C., siehe Eppley, M.

Voter, R. C., Banks, Ch. V., und Diehl, H. Nachweis und quantitative Bestimmung von Palladium mit Nioxim 66.

de Vries, Th., siehe Boltz, D. P.

Waelsch, H., siehe Borek, E.

Waghorne, siehe Le Caine.

Wagner, siehe Krössin.

Wagner, H. B., siehe Patrick, W. A.

Wahlländer, H., siehe Lauersen, F.

Walker, Th. F. Schneller Nachweis von Arsenik im Mageninhalt 450.

Wall, F. T., siehe Treumann, W. B.

Wallen-Lawrence, Z., siehe Ronzoni, E.

Waller, J. G., siehe Page, J. E.

Walsh, A. Spektralanalytische Untersuchung von Uran 112.

Walter, D. I. Bestimmung von Sauerstoff in Titan 154.

Wander, J. W., siehe Willson, A. E.

Wang, C. H., siehe Christenssen, B. E.

Wang, T., siehe Smith, A. M.

Wannenmacher, R., siehe Kofler, L.

Washburn, W. H., und Krueger, E. O. Bestimmung von Aspirin. Phenacetin und Coffein 364.

Watters, J. I., und Kolthoff, I. M. Polarographische Bestimmung von Kobalt 60.

Weaver, J. R., und Brattain, R. R. Halbquantitative spektrochemische Analyse 110.

Weber, E. Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT (Bischlorphenyl-trichlormethylmethan) in Schädlingsbekämpfungsmitteln 26 [Or].

Weber, O. H. Photoelektrischer Titrationsapparat 287.

Weberling, R., siehe Bastian, R.

Wegner, E. Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn 454.

Weibke, F., siehe Geilmann, W.

Weihe, H. D., und Philipps, M. Isolierung von Hemicellulosen 21.

Weil-Malherbe, H., und Bone, A. D. Mikrobestimmung der Citronensäure 319.

Weiß, K., siehe Diemair, W.

Wells, W. N., siehe Ayres, G. H.

Wellwood, G. W., siehe Hershberg, E. B.

Wendt, H., siehe Jander, G.

Wenger, P. E., siehe Monnier, D.

Werbin, H., siehe Sobel, A. E.

Werner, I., siehe Odin, L.

Werner, O. Bestimmung von Aluminiumoxyd in Reinaluminium und seinen Legierungen 151.

Werner, R. I. Röhrentitrimeter mit innerer Eicheinstellung 287.

West, Ph. Verbindungen zwischen Goldchlorid und Fuchsin 65.

West, Ph. W., und Amis, E. S. Empfindlicher Nachweis von Palladium 65.

Wester, S., siehe Canbäck, T.

Weston, R. E., siehe King, J.

Weyers, H. A., siehe van de Kamer, J. H.

Wheeler, T. S., siehe Lyons, F. B.

Wheeler-Hill, E., siehe Amberger, K.

Wheelock, C. E. Einfaches Fluorometer 372.

White, J. U. Doppelstrahl-Infrarot-Spektrophotometer 363.

White, J. U., Liston, M. D., und Simard, R. G. Registrierendes Ultrarotspektrometer 361.

White, M. M., siehe Calkins, L. E.

Whitehead, T. H., und Bradburry, W. C. Schema für die qualitative Analyse eines Gemisches der häufig vorkommenden Zuckerarten 208.

Wichman, H. J., und Clifford, P. A. Elektrolytische Bleibestimmung 165.

Wickbold, R. Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. I. Mitteilung 241 [Or]. — II. Mitteilung 321 [Or]. — III. Mitteilung 401 [Or].

Wiegner, G., und Magasanik, J. Bestimmung der Fettsäuren in Silofutter 429.

Wieland, Th. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Wiener, G. W., siehe Barnes, E. C.

Wiesenberger, Basenaustauscher in der Mikroanalyse 241.

Wiesmann, R., siehe Müller, P.

Wijnen, J., und van Tiggelen, A. Quantitative Spektralanalyse von Gasgemischen 110.

Wilbrand, U., siehe Herrnring, G.

Willard, H. H., und Smith, G. M. Bestimmung von Rhenium mit Tetraphenylarsoniumchlorid 251.

Willard, H. H., und Wooten, A. L. Bestimmung von o-Phenylphenol oder o-tert.-Butylphenol 201. — Bestimmung von Resorcin 201.

Willard, H. H., siehe Gordon, L.

Williams, K. T., McComb, E. A., und Potter, E. F. Polarographische Bestimmung von Lävulose in Früchten 388.

Williams, K. T., Potter, E. F., Bevenue, A., und Scurzi, W. R. Entfernung von Säure durch Austauscherharz 388.

Williams, L. R. Trennung des Mangans von Magnesium 40.

Willmott, P. L., und Raymond, F. J. Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Blei und Bleilegierungen 152.

Willson, A. E., und Wander, J. W. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb 41.

Willstätter, R., und Utzinger, M. Bestimmung der Alkoxyle 24. — Verluste an Cystin durch Huminbildung 22.

Wilson, C. E., siehe Seed, J. C.

Wilson, C. L., siehe Lidstone, A. G.

Wilson, D. W., siehe Lidstone, A. G.

Wilson, J. A., siehe Heigl, J. J.

Wilson, W. K., siehe Launer, H. F.

Winckel, M. Bitterwerden von Hafer 410.

Winkler, L. W. Ammoniakbestimmung 297.

Winslow, E. H., siehe Zemany, P. D.

Winton, W. Zusammensetzung der Gummiarten 17, 18.

Wisthoff, R. T., und Allgeier, R. J. Bestimmung der vergärbaren Substanz in Getreidekörnern 214.

Wohnlich, H. Empfindlicher Mikronachweis der Milchsäure 452.

Wolff, H. Colorimetrische Bestimmung des Zinkgehaltes im Serum 236.

Wolthorn, H. J., siehe Herdle, A. J.

Wood, C. J., siehe du Vigneaud, V.

Wood, S., siehe Lyman, C. M.

Woods, J. T., und Mellon, M. G. Bestimmung von Ascorbinsäure 230.

Woog, P., Givaudon, J., Stigwalt, R., und Lienhart, J. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes in Nahrungsmitteln 205.

Wooster, W. S., Farrington, P. S., und Swift, E. H. Coulometrische Mikromethode zur Bestimmung von Jodid 134.

Wooten, A. L., siehe Willard, H. H.

Wright, N. Infrarot-Spektroskopie 362.

Wrightson, F. M. Bestimmung von Eisen, Nickel und Vanadin (in Spuren) in Petroleum 157.

Wurzschmitt, B., und Zimmermann, W. Anwendung von Metallbomben in der organischen Elementaranalyse 305.

Wyler, Einwirkung von Natriumäthylat auf m-Dinitrobenzol 420.

Wyler, O. Prüfungen von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel, insbesondere von Fleischerzeugnissen auf Johannisbrotkornmehl 221. — Untersuchungsmethoden für Malzextrakte 213.

Yang, J. T., und Haïssinsky, M. Chromatographische Trennung des Actiniums von Lanthan 399.

Yanowski, L. K., siehe Draney, J. J.

Yoe, J. H., siehe Burk und Grummitt. Recent Advances in Analytical Chemistry 36.

Young, W. S., siehe Taylor, R. C.

Zachariason, R. H. Analyse von Gasresten in Elektronenröhren 111.

Zacherl, H. G., siehe Krainick, M. K.

Zahnd, H., siehe Maurmeyer, R. K.

Zajtschikowa, L. B. Colorimetrische Molybdänbestimmung nach dem Rhodanidverfahren 130.

Zaukelies, D., und Frost, A. A. Selbstregistrierendes Differential-Refraktometer 373.

Zavagyl, H., siehe Flaschka, H.

Zavgorodnij, S. F. Schnellmethode zur Herstellung titrierter Permanganatlösungen 285.

Zeile, K. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Zeile, K., und Oetzel, M. Bestimmung des Methionins durch chromatographische Analyse 2.

Zelinsky, N. D. Bestimmung der Napthene 76.

Zeller, E. A. Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material 450.

Zemany, P. D., Winslow, E. H., Poellmitz, G. S., und Liebhafsky, H. A. Messungen der Röntgenstrahlen-Absorption 367.

Zerban, F., siehe Sattler, L.

Ziegelmayer, W. Pektingehalt von Rüben 18.

Zikeev, T. A., und Šifrin, M. G. Bestimmung des Schwefels in Erdölen 157.

Zimmermann, M. Photometrische Phosphatbestimmung in Kühl- und Kesselspeisewasser 443.

Zimmermann, W. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 175. — Mikroanalytische Bestimmung des Schwefels 300. — Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 293. — Siehe auch Wurzschmitt, B.

Zinneke, F. Automatische maßanalytische Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 175 [Or].

Zittle, C. A., und O'Dell, R. A. Bestimmung des Methionins 3, 7.

Zörnig, H., siehe Frerichs, G.

Zwiers, J. H. L., und Noyons, E. C. Bestimmung der Brenztraubensäure im Blut 454.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen. Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abwasser, Bestimmung der organischen Stoffe 445; p_H-Bestimmung 441.

Acetale, Bestimmung 316; massenspektrometrische Analyse 371.

Acetat, colorimetrische Mikrobestimmung 319.

Acetol, Nachweis 413.

Aceton, massenspektrometrische Analyse 400.

Acetyl, Mikrobestimmung 186.

Acetylenverbindungen, Bestimmung 189.

Actinium, chromatographische Trennung von Lanthan 399.

o-Acylphenole, Farbreaktion 201.

Adeninthiomethylpentose, Hydrolyse 21.

Äpfelsäure, fluorometrische Bestimmung 452.

Äthanol, Bestimmung des Wassergehaltes 60; Colorimetrische Bestimmung in Blut 452; Massenspektroskopische Bestimmung 371; siehe auch Äthylalkohol.

Äther, massenspektrometrische Analyse 371.

Äthoxyl, siehe Alkoxyle.

Äthyläther, Bestimmung von Äthylalkohol 193.

Äthylalkohol, Bestimmung in Äthyläther 193; siehe auch Äthanol.

Äthylenchlorhydrin, Bestimmung 313.

Äthylendiamin-Tetraessigsäure, polarographische Bestimmung 387.

Äthylenglykol, Bestimmung mit Chloramin 307.

Agar-Agar, Analyse 18.

Aldehyd, colorimetrische Bestimmung in alkoholischen Getränken 203.

Aldehyde, Bestimmung mit Chloramin 307; Bestimmung in Gegenwart von Ketonen 314; Farbreaktion 200; Massenspektrometrische Analyse 371; Mikrochemischer Nachweis 187.

Alginat, Nachweis 221.

Aliphatische primäre Aminogruppen, Bestimmung 148.

Alkali, Bestimmung kleiner Mengen im Glas 439.

Alkalihydroxyde, Bestimmung von Wasser 440.

Alkalimetalle, polarographische Bestimmung 380.

Alkaloide, Verteilungschromatographie 430, 431.

Alkohol, Mikrobestimmung im Blut 451.

Alkohole, Bestimmung 314; massenspektrometrische Analyse 371; Nachweis mit m-Dinitrobenzol oder 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol 419.

Alkoholische Getränke, Bestimmung von Aldehyd 203.

Alkoxyle, Bestimmung 24.

o-Alkylphenole, Farbreaktion 201.

Alkylsulfate, colorimetrische Bestimmung 195.

Aluminium, acidimetrische Bestimmung 118; papierchromatographische Bestimmung 400; spektrophotometrische Bestimmung mit Aluminon 119; Bestimmung neben Eisen 170; Bestimmung in OCS-Bronzen, LOS-Messingen, Kupfer-Silicium- und Kupfer-Nickel-Ligaturen 113; colorimetrische Bestimmung in Bronze 149; spektrographische Bestimmung in Nickellegierungen 115; Bestimmung des Calciums 47; Bestimmung des Zinns 150.

Aluminium und Legierungen, Bestimmung des Aluminiumoxydes 151; polarographische Analyse 381.

Aluminiumalaun, spektrographische Bestimmung von Magnesium 113.

Aluminiumlegierungen, colorimetrische Bestimmung von Eisen 150; Schnellbestimmung von Magnesium 42; siehe auch Aluminium.

Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminium und seinen Legierungen 151.

Aluminiumsulfat, polarographische Bestimmung von Eisen 380.

Ameisensäure, permanganometrische Bestimmung 194.

4-Aminoantipyrin, Darstellung 199.

Aminogruppen, Bestimmung 148.

m-Aminophenol, Bestimmung 463.

p-Aminosalicylsäure, Bestimmung 463, 465; Bestimmung von m-Aminophenol 463.

Ammoniak, Bestimmung 297.

Ammonium-hexanitrato-cerat als Ursubstanz für die Oxydimetrie 284.

Analytische Verwendung komplexbildender Substanzen 38.

Aneurin, colorimetrische Bestimmung 229.

Anionen, Nachweis 279.

Anleitung zum physiologisch-chemischen Praktikum (Lohmann) 159 (L).

Anorganische Chemie, experimentelle Einführung (Biltz-Klemm-Fischer) 37 (L).

Anorganisch-chemisches Praktikum (Jander u. Wendt) 37 (L).

Antimon, Bestimmung 449; Bestimmung als Sulfid 281; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Blei 113, 359; Bestimmung in Bleilegierungen 153; Bestimmung in biologischem Material 448.

Antimonlegierungen, polarographische Analyse 381.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung von Verunreinigungen 198.

Arsen, Bestimmung als Sulfid 34; Bestimmung mit Thioformamid 33; Trennung von Kupfer 274; Bestimmung in biologischem Material 448, 449.

Arsen(III), Titration 134.

Arsengruppe, Trennung von der Kupfergruppe in der qualitativen Analyse 280.

Arsenik, schneller Nachweis im Mageninhalt 450.

Arzneimitteluntersuchung mit der Fluorescenzmikroskopie 203.

Ascorbinsäure, Bestimmung 69, 70; colorimetrische Bestimmung 230; polarographische Bestimmung 231; Bestimmung im Blut 469; Stabilisierung 171.

Asphaltstoffe, Bestimmung in Erdöl und Erdölprodukten 74.

Aspirin, infrarote Bestimmung 364.

Aureomycin, fluorometrische Bestimmung im Blut und Harn 468.

Backpulver, titrimetrische Bestimmung des überschüssigen Natriumcarbonats 69.

Barbiturate, Bestimmung 202.

Benzine, spektrophotometrische Bestimmung der Gesamtphenole 77; siehe auch Gasolin.

Benzoesäure, Möhlersche Reaktion 222.

Benzylpenicillin, Bestimmung 466.

Beryllium, spektrochemische Bestimmung 111.

Beryllium-Kupferlegierungen, spektrochemische Untersuchung 357.

Biologische Aminosäuren, Mikroverteilungschromatographie 430.

Biologische Flüssigkeiten, Bestimmung der p-Aminosalicylsäure 463; Bestimmung der Citronensäure 320; Bestimmung von Kalium und Natrium 233.

Biologisches Material, Abtrennung des Mangans von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink 141; Analysenmethode für Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen 448; Bestimmung von anorganischem Phosphat 450; Bestimmung von Arsen, Selen, Tellur und Schwefel 449; Bestimmung von Chlor-Ion 237; gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 450; Bestimmung von Gallium 236; Bestimmung von Kalium und Natrium 234.

Bis-phenyltrichlormethylmethan, Bestimmung 30; siehe auch DDT.

Bitterstoffe beim Darren von Hafer 410.

Blei, Bestimmung mit α-Isatinoxim 122; elektrolytische Bestimmung als Bleidioxyd 165; Fällung mit Thionalid 260; polarographische Bestimmung 163, 380; Einfluß von Gelatine bei der Polarographie 382; volumetrische Bestimmung in Anwesenheit von Kupfer 123; Trennung von Rhenium 255; Trennung von Wismut 123; Bestimmung in Bleilegierungen 153; Bestimmung im Cadmiummetall 161; Bestimmung in Zinkerzen 379; polarographische Mikrobestimmung in der Toxikologie 391; Schnellbestimmung in Lagermetallen 153; Analyse der Sulfide und Oxyde 152; Bestimmung kleiner Mengen Kupfer 152; Wismut 123; spektralanalytische Bestimmung von Bi, Sb, Cu, Zn und Ag 113; spektrographische Bestimmung von Antimon 359.

Bleilegierungen, Bestimmung kleiner Mengen Kupfer 152; Selen 51; Bestimmung von Zinn, Blei und Antimon 153; polarographische Analyse 381.

Blut, Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol 463; Ascorbinsäure 469; Brenztraubensäure 455; mehrfach ungesättigter Fettsäuren 455; Gase 85; des Harnstoffs 461; der Kieselsäure 236; von Natrium und Kalium 234; von Sulphetron 465; chromatographische Bestimmung der Fettsäuren 428; colorimetrische Bestimmung von Äthanol 452; Mikrobestimmung von Alkohol 451; fluorometrische Bestimmung von Aureomycin 468; Mikrobestimmung des Jods 238; Nachweis des Kohlenoxyds 81.

Blutserum, Bestimmung von Calcium 235; Kaliumbestimmung 233.

Blutzucker, Bestimmung 457, 458, 459.

Böden, Bestimmung des Fluors 342.

Branntwein, Bestimmung der flüchtigen Säuren 204.

Brechungsindex zur Identifizierung von Metallen 280.

Brenztraubensäure, Bestimmung im Blut 454.

Brom, Bestimmung in biologischem Material 450; Bestimmung in flüchtigen organischen Verbindungen 304; in organischer Substanz 305; in jodierten und jodobromierten Proteinen 303; siehe auch Halogene.

Bromid, maßanalytische Bestimmung in Mineralwässern 443.

Brom-Ion, coulometrische Bestimmung 134.

Bromoform, Bestimmung 190.

Bronze, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Aluminium 149; spektralanalytische Untersuchung 360.

Büretten, automatische Bürette 289; Reduktorbürette 289.

Buntmetall-Legierungen, Schnellbestimmung von Beimengungen 360.

Butadien, Bestimmung des Dimeren 309; Bestimmung der 1, 2 Addition in Polymeren 361.

Butanol, massenspektroskopische Bestimmung 372.

Butter, Bestimmung von Fett, Lactose und Eiweiß 205.

Butylphenol, Bestimmung 201.

Cadmium, Fällung als Cadmiumammoniumphosphat 269; mit 8-Oxychinolin 271; polarographische Bestimmung in Legierungen 381; Trennung von Rhenium 269; von Zink 408.

Cadmiummetall, Bestimmung von Blei und Thallium 161.

Calcium, Bestimmung sehr kleiner Mengen 44, 46, 47; nephelometrische Bestimmung 48; Bestimmung neben Magnesium 49; in Gegenwart von Nickel und Kobalt 45; Trennung von Magnesium 45; von Nickel 45; Bestimmung in Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink und deren Legierungen 47; im Blutserum und Harn 235; in Natriumsalzen 46; in Sideriten und sideritisierten Dolomiten 44; in Kalimineralien 50; spektrographische Bestimmung in Stählen 114.

Calcium-Magnesiumcarbonaterze, Schnellbestimmung von Magnesium 40.

Carbonylgruppen, Bestimmung 186.

Carbonylverbindungen, Bestimmung 315.

Carnallite, Bestimmung von Rubidium neben Kalium 438.

Carotin, Bestimmung 228; in getrockneten Erbsen 229; in Lebensmitteln 223; chromatographische Bestimmung in Futtermitteln 228.

Caseinhydrolysate, Entdeckung des Methionins 1.

Cellulose, Bestimmung in Stroh-Holocellulose 448; Schnellbestimmung der Viscosität 447.

Cellulosederivate, Analyse 188.

Celluloselösungen, Herstellung 446.

Cellulosematerialien, Pentosanbestimmung 447.

Chemie der Metalle (Römpp) 37 (L).

Chitin, Bestimmung in Futtermitteln 223; Isolierung 20.

Chitinstickstoff, Bestimmung in Futtermitteln 223.

Cholesterin, Bestimmung 212.

Chlor, Bestimmung nach Volhard 132; Mikro- und Ultramikrobestimmung in organischen Verbindungen 301, 305; Bestimmung in flüchtigen organischen Verbindungen 304; Apparatur zur Chlorbestimmung 301; Bestimmung in biologischem Material 450; siehe auch Halogene.

Chloramin zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen 306.

Chloramphenicol, polarographische Bestimmung 388.

Chlorate, mikrochemischer Nachweis 133.

Chlorid, Bestimmung neben Hypochlorit, Chlorit und Chlorat 133; potentiometrische Bestimmung neben Bromid und Jodid 138; neben Chromat 128; Bestimmung in Salzen der Wolfram- und Molybdänsäure 132; Bestimmung in mit Bichromat versetzten Milchen 216.

1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, analytische Anwendungen 419.

Chlor-Ion, coulometrische Bestimmung 134; potentiometrische Mikrobestimmung in biologischem Material 237.

Chloroform, Bestimmung 190; polarographisches Verhalten 385.

Chlorsäure, mikrochemischer Nachweis 133.

Chrom, spektralanalytische Bestimmung in Ferrochrom 114; in Nickellegierungen 115; volumetrische Bestimmung in Chromeisenstein 126.

Chromat, Bestimmung neben Permanganat 139; Titration mit arseniger Säure 128; potentiometrische Bestimmung 128.

Chromatographie, frontale Zonenschärfe 423; Strichreagenzien 425; Nickelnachweis 427; Bestimmung von Uran 432; Bestimmung der Fettsäuren 428; von Carotin 228; von Methionin 2; reduzierender Zucker 432; Analyse von Kohlenwasserstoffen 429; Trennung von Al, Fe und Ti 400; Trennung des Actiniums von Lanthan 399; der Alkaloide und biologischen Aminosäuren 430; Trennung und Bestimmung von Penicillintypen 433; Trennung der Dinitrophenylaminosäuren 432; der Stickstoffbasen 431; von Tetra-, Tri- und Dimethylfructose 430.

Chromatographische Analyse 399; Trennungen, siehe Chromatographie.

Chromeisenstein, volumetrische Bestimmung von Chrom 126.

Citronensäure, Mikrobestimmung 319, 453.

Citrullin, titrimetrische Bestimmung 462.

Coffein, Bestimmung in Kaffee-Extrakten 219; infrarote Bestimmung 364. Colorimeter 373.

Cyclohexan, siehe Tetrachlorkohlenstoff.

Cyclohexanon, Nachweis neben Cyclohexanol 422.

Cystin, Mikrobestimmung in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1.

DDA, Bestimmung in Geweben 301.

DDT, qualitativer Nachweis 28; Bestimmung 28, 29; Bestimmung in Geweben 301; in Schädlingsbekämpfungsmitteln 26.

Dehydroascorbinsäure, Bestimmung 232.

Deuteriumoxyd, Bestimmung in Wasser 363.

Dextrin, Nachweis 221.

Diätische Nährmittel, Untersuchung 212.

Diastatische Kraft, Bestimmung in Nährmitteln 212.

Dibutylammonium-dibutyldithiocarbamat als Reagens 141.

Dichromat-Ion, direkte potentiometrische Titration mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung 126.

Die Bierhefe und ihre Verwertung (Vogel) 71 (L).

Die Rohstoffe der Gärungsindustrie (Vogel) 72 (L).

Differentialanalyse mit einem Spektralphotometer 372.

Differential-Refraktometer, selbstregistrierend 373.

Dimethyläther, Bestimmung in Methylchlorid 190.

Dimethylfructose, Trennung von Tetramethyl- und Trimethylfructose 430.

Dimethylolharnstoff, Bestimmung 198.

Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetatlösungen, Haltbarkeit 442.

m-Dinitrobenzol, analytische Anwendungen 419.

Dinitrophenylaminsäuren, papierchromatographische Trennung 432.

Dioxindol, polarographische Bestimmung 386.

Divinylbenzol, Bestimmung der Doppelbindungen 308.

Doppelbindungen, Apparat zur Hydrierung 311; Bestimmung 307.

Eigehalt, Bestimmung in Mayonnaisen 220.

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (Jander und Wendt) 37 (L).

Einführung in die Lebensmittelchemie (Beythien) 67 (L).

Eipulver, Bestimmung in Nährmitteln 212.

Eisen, colorimetrische Bestimmung mit Isonitrosodimedon 59; elektrolytische Bestimmung 168; papierchromatographische Bestimmung 400; photometrische Schnellbestimmung 145; Titration mit Ascorbinsäure 170; Titration mit Bichromat 145; volumetrische Bestimmung 142; Bestimmung in Aluminiumlegierungen 150; in Petroleum 157; jodometrische Mikrobestimmung in Mineralien und Pflanzenaschen 144; polarographische Bestimmung in Aluminiumsulfat 380; in Legierungen 381; in Zinkerzen 379; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Magnesium 112; in Nickellegierungen 115; spektrophotometrische Bestimmung in Erzen 146; Untersuchungen über die Genauigkeit der Bestimmung in Erzen 155; volumetrische Bestimmung in Eisenoxychinolat 145.

Eisenerze, Bestimmung des Eisens 155.

Eisen(III)-Ion, Titration mit Zinn(II)-chlorid 142.

Eisen-Katalysatoren, spektrographische Bestimmung von Kalium 116.

Eisenoxychinolat, volumetrische Bestimmung des Eisens 145.

Eisen(III)-sulfatlösung, Reduktion mit Schwefeldioxyd 144.

Eiweiß, Bestimmung in Butter 205; Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl-Methode 298.

Eiweißkörper, Bestimmung von Tryptophan 159; siehe auch Proteine. Lebensmittel.

Elektrochemisches Praktikum (Müller und Reuther) 38 (L).

Elementaranalyse 291; Anwendung von Metallbomben 305.

Empfindlichkeit analytischer Reaktionen, Kennzeichnung 278.

Erbsen, Bestimmung von Carotin 229.

Erdalkalien, spektralanalytischer Nachweis in Sulfaten und Fluoriden 423.

Erdalkalimetalle, polarographische Bestimmung 380.

Erdöl, Bestimmung des Gesamtschwefels 157; des Gesamtstickstoffs 156; Bestimmung von Asphaltstoffen 74; siehe auch Mineralöl, Petroleum, Öle, Schmierfette, Rohöl.

Erdölprodukte, Qualitätskontrolle mittels Röntgenstrahlen-Absorption 78.

Ernährungsforschung und zukünftige Lebensmittelchemie (Täufel) 68 (L).

Erze, Bestimmung des Fluors 342; spektrographische Bestimmung von Wolfram 117; spektrophotometrische Bestimmung von Eisen 146.

Ester, Bestimmung 314; Bestimmung in Gegenwart von Aldehyden 315; massenspektrometrische Analyse 371.

Eutektischer Punkt von Gemischen 95.

Eutektische Temperatur, Bestimmung 187.

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie (Biltz-Klemm-Fischer) 37 (L).

Faeces, siehe Stuhl.

Farbpigmente, polarographische Bestimmung von Titan 121.

Ferrochrom, spektralanalytische Bestimmung des Chromgehaltes 114.

Ferrolegierungen, Spektralmethoden der Analyse 361.

Ferromangan, spektralanalytische Bestimmung des Siliciumgehaltes 114.

Ferromolybdän, Bestimmung von Molybdän 155.

Ferrosilicium, Spektralanalyse 114.

Fett, Bestimmung in Butter 205; in Milch und Milchprodukten 215; in Nährmitteln 212; in fertigen Speisen 206; im Stuhl 455.

Fette, Bestimmung d s Unverseifbaren 207; von Peroxyden 206; siehe auch Gesamtfett, Milchfett.

Fettsäuren, chromatographische Bestimmung 428; Isomerisation 455; Mikrobestimmung durch Alkali-Isomerisation 194; Trennung 194; Bestimmung im Blut 455; Bestimmung von Peroxyden 206.

Feuerfestes Material, spektralanalytische Untersuchung 359.

Fischleberöl, Bestimmung von Vitamin A 227.

Fischpasten, Methioningehalt 19.

Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 233.

Fleischerzeugnisse, Prüfung auf Johannisbrotkernmehl 221.

Flüchtige Säure, Bestimmung in Branntwein 204.

Fluor, Bestimmung kleiner Mengen 335.

Fluoracetat, colorimetrische Mikrobestimmung 319.

Fluorescenzlicht, Messung 368.

Fluorescenzmikroskopie als ein Hilfsmittel bei der Lebensmittel- und Arzneimitteluntersuchung 203.

Fluoride, spektralanalytischer Nachweis von Erdalkalien 423.

Fluorometer 372.

Fondin, Zusammensetzung 18.

Formaldehyd, permanganometrische Bestimmung 194.

Fruchtpasten, Methioningehalt 19.

Fructose, Bestimmung in Gärungsflüssigkeiten 208; Farbtest 207.

Früchte, polarographische Bestimmung von Lävulose 388.

Funktionelle Gruppen, Bestimmung 187; Bestimmung unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid 189; mikroanalytische Bestimmung 188.

Furfurol, Bestimmung 447; Oxydation 412.

Futtermittel, Bestimmung von Carotin 228.

Futtermittel, Bestimmung von Carotin 228; Bestimmung und Chitinstickstoff 223.

Gärungsflüssigkeiten, Bestimmung von Fructose 208.

Gallium, Bestimmung in biologischem Material 236.

Gasgemische, quantitative Spektralanalyse 110.

Gasolin, Bestimmung von Tetraäthylblei 367.

Gasreste in Elektronenröhren, Analyse 111.

Gelatine, Nachweis 221.

Gesamtfett, Bestimmung in Milchschokoladen 218.

Gesamthärte, Bestimmung in Wasser 441.

Gesamtpenicillin, Bestimmung 465.

Gesamtzucker, Bestimmung als Glucose 215.

Gesteine, Bestimmung von Mikromengen an Uran 55.

Getreidekörner, Bestimmung der vergärbaren Substanz 214.

Getreidestroh, Bestimmung des Lignins 448.

Glas, Bestimmung sehr kleiner löslicher Alkalimengen 439.

Glaselektrode, Wirkungsweise und Theorie 393.

Glucose, Reaktion 459; Reaktion mit Glykokoll 411; Bestimmung 457; Bestimmung mit Chloramin 307; Bestimmung in kleinen Blutmengen 458.

Glutathion, Polarographie 231.

Glutathion-Ascorbinsäuremischungen, Polarographie 231.

Glycerin, Bestimmung mit Chloramin 307; Bestimmung nach der Bichromatmethode 191; Nachweis von Glykolen 191.

Glykocellon, Nachweis 221.

Glykole, Nachweis in Glycerin 191.

Glykokoll, Reaktion mit Glucose 411.

Goldchlorid, Verbindungen mit Fuchsin 65.

Gummi, Untersuchung der Lösungsmittel der Öle 363.

Gummiarten, Zusammensetzung 17, 18.

Gußeisen, spektrographische Phosphorbestimmung 113.

Hafer, Kenntnis der beim Darren auftretenden Bitterstoffe 410.

Hafererzeugnisse, Ursache des Bitterwerdens 410.

Haferöl, Zusammensetzung 410.

Hafnium, Bestimmung neben Zirkon 112.

Hafnium-Zirkon, quantitative Analysen durch Röntgenstrahl-Fluorescenz 367.

Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Arzneimittelhersteller, Drogisten, Ärzte und Medizinalbeamte (Frerichs, Arends und Zörnig) 158 [L].

Halbwertszeiten, Tabellen 369.

Halogene Bestimmung in organischen Verbindungen 301; 303.

Halogenide, potentiometrische Titration mit Silber-Ion 137.

Halogenverbindungen, organische, polarographische Bestimmung 386.

Handbuch der pharmazeutischen Praxis (Hager) 158.

Härte von Wasser, siehe Gesamthärte.

Harn, Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 464; von Aureomycin 468; von Calcium 235; von p-Oxyphenylbrenztraubensäure 454; von Penicillin 465.

Harnstoff, Bestimmung mit Chloramin 307; Bestimmung durch Ultramikromethoden 460; titrimetrische Bestimmung 462; Bestimmung im Blut 461; in Urin 461.

Harzaustauscher, Entfernung von Säure 388; Trennung der seltenen Erden 399.

Harze, Untersuchung der Lösungsmittel der Öle 363.

Hartblei, volumetrische Bestimmung von Blei 123.

Hautextrakt, Nachweis der Milchsäure 452.

Hefen, Ermittlung des Methionins 19; Isolierung von Rohzellmembran 21; Vorkommen von Adeninthiomethylpentose 21.

Hemicellulosen, Isolierung, Methioningehalt 21.

γ-Hexachlorcyclohexan, Infrarot-Absorptionsspektrum 365; insektizide Wirksamkeit 95; kryoskopische Bestimmung 95; polarographische Bestimmung 94, 390.

Hexachlorcyclohexane, Bestimmung durch Ultrarotspektroskopie 95.

Hochfrequenzfeld, Titrationen 289.

Hochfrequenz-Titrationsgeräte 288.

Hochofenschlacke, Bestimmung des Fluors 342.

Holz, Bestimmung von Cellulose 448.

Humine, Bildung bei der Hydrolyse mit Jodwasserstoffsäure 21.

Huminartige Verbindungen aus Aminosäuren mit Furfurol 412.

Huminbildung, Einfluß auf den Methioningehalt 22.

Hydrazine, Bestimmung 312.

Hydrobromide organischer Basen, Mikrountersuchung 197.

Hydrochloride organischer Basen, Mikrountersuchung 197.

Hydroxylgruppen, Bestimmung in organischen Verbindungen 185.

Iminoessigsäure, Abkömmlinge 38.

Indigocarmin, polarographische Bestimmung 386.

Indicatoren zur Vanadinbestimmung 126.

Infrarotspektroskopie, Übersicht 362; Doppelstrahl-Infrarot-Spektrophotometer 363; spektrometrische Analyse im Ultrarot 361; Bestimmung der 1, 2-Addition in Polymeren und Copolymeren von Butadien 361; Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Coffein 364; von Deuteriumoxyd in Wasser 363; von γ-Hexachlorcyclohexan 365; von Vitamin D_2 362; der drei Xylene 361; Unterscheidung der Kohlenhydrate 364; Untersuchung von Chlorderivaten und Lösungsmitteln 363.

Iridium, volumetrische Mikrobestimmung 64; Trennung von Rhodium 63.

Isatin, polarographische Bestimmung 386.

Isopropyläther, massenspektroskopische Bestimmung 372.

Jod, Bestimmung sehr kleiner Mengen 136; Bestimmung neben Jodwasserstoff und Jodid 136; Bestimmung in biologischem Material 450; in physiologischem Material 238; Mikrobestimmung in jodierten und jodobromierten Proteinen 303; in organischer Substanz 305; Schnellbestimmung in Kalkphosphaten 136; siehe auch Halogene.

Jodat, argentometrische Titration 137.

Jodid, coulometrische Mikrobestimmung 134; Bestimmung neben Jodwasserstoff 136; Bestimmung in Mineralwässern 443.

Jod-Ion, coulometrische Bestimmung 134.

Jodmethylate organischer Basen, Mikrountersuchung 197.

Jodometrie, Verwendung von Stärkelösung 356.

Jodsäure, siehe Jodat.

Jodwasserstoff, siehe Jodid.

Johannisbrotkernmehl, Nachweis in Fleischerzeugnissen 221.

Käse, Bestimmung von Fremdbestandteilen 216; Natriumbestimmung 216.

Kaffee-Extrakte, Bestimmung des Coffeins 219.

Kakaoerzeugnisse, Schnellfettbestimmung zur Betriebskontrolle 217.

Kakaomasse, Bestimmung in Nährmitteln 212.

Kalium, Halbmikrobestimmung 438; Trennung von Natrium 405; Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 233; in Blut und Urin 234; in Blutserum, Muskelgewebe usw. 233; in Carnalliten 438; flammenphotometrische Bestimmung in biologischem Material 234; spektrographische Bestimmung in Eisen-Katalysatoren 116.

Kaliumdicyanoguanidin, zum Nachweis von Schwermetall-Ionen 279.

Kaliumjodid-Stärke-Reagens 285.

Kalimineralien, Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium 50.

Kalkphosphate, Bestimmung des Jodgehaltes 136.

Katalysatoren des Krackprozesses, spektrographische Bestimmung der metallischen Gifte 115.

Kathodenpotential, automatische Regulierung 64.

Kathodenstrahl-Polarograph 374.

Kationenaustausch, Anwendungen in der Analyse 241, 321, 401, 404.

Ketone, Farbreaktion 200; mikrochemischer Nachweis 187; Bestimmung mit Chloramin 307; massenspektrometrische Analyse 371.

Kesselspeisewasser, Phosphatbestimmung 443.

Kieselsäure, Bestimmung in Blut und Urin 236.

Kjeldahlaufschluß mit Perchlorsäure, Fehlermöglichkeit 416.

Knochenmehl, Bestimmung des Fluors 342.

Kobalt, Reaktionen 61; Nachweis in der Perle 62; Bestimmung mit Isonitrosodimedon 59; colorimetrische Bestimmung 58, 59; cerimetrische Bestimmung in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat 58; polarographische Bestimmung 60, 385; Schnellbestimmung 57.

Kohle und Kohlenasche, Spektralanalyse 359.

Kohlenhydrate, Bestimmung 215; Unterscheidung durch Absorption im Infrarot 364.

Kohlenoxyd, Apparat zur Bestimmung 81; Nachweis im Blut 81.

Kohlenstoff, Bestimmung in organischen Substanzen 146; Halbmikrobestimmung 290; spektrometrische Bestimmung in Stahl 358.

Kohlenwasserstoffe, Analyse 429; Bestimmung flüchtiger und chlorierter Kohlenwasserstoffe 317.

Komplexbildende Substanzen, neue analytische Verwendung 38.

Komplexone, analytische Anwendung 38.

Krackprozeß, spektrographische Bestimmung der metallischen Gifte in den Katalysatoren 115.

Krebsabfälle, Bestimmung von Chitin und Chitinstickstoff 223.

Kresylsäuren, spektrophotometrische Bestimmung der Gesamtphenole 77.

Kupfer, Bestimmung als Sulfid 282; Bestimmung mit Thioacetamid 89; Bestimmung mit Thioformamid 87; elektrolytische Bestimmung 166; Fällung als Kupferrhodanid 268; Trennung von Arsen 274; von Rhenium 267; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Blei 113; polarographische Bestimmung in Legierungen 381; in Messing 379; Bestimmung kleiner Mengen in Blei und Bleilegierungen 152; Bestimmung des Calciums in Kupfer 47.

Kupfer-Beryllium-Legierungen, spektrochemische Untersuchung 357.

Kupfergruppe, Trennung von der Arsengruppe in der qualitativen Analyse 280.

Kupfer-Nickel-Ligaturen, Aluminiumbestimmung 113.

Kupferoxydammoniak - Lösungsmittel, Herstellung 446.

Kupfer - Silicium - Ligaturen, Aluminiumbestimmung 113.

Lacke, Untersuchung der Lösungsmittel der Öle 363.

Lactoflavin, Bestimmung in Lebensmitteln 223.

Lactose, Bestimmung in Butter 205; in Milch 209; Halbmikrobestimmung neben anderen Zuckerarten 211.

Lävulose, polarographische Bestimmung in Früchten 388.

Lagermetalle, Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei 153.

Lebensmittel, Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel 1; Prüfung auf Verdickungsmittel 221.

Lebensmittelchemisches Taschenbuch (Egger) 68 [L].

Lebensmitteltechnologie (Heiß) 68 [L].

Lebensmitteluntersuchung mit der Fluorescenzmikroskopie 203.

Leberfett, Analyse 195.

Lecithin-Phosphorsäure, Bestimmung in Nährmitteln 212.

Legierungen, Abtrennung des Mangans von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink 141; Bestimmung von Wismut 358; Trennung von Blei und Wismut in leichtschmelzenden Legierungen 123; siehe auch Buntmetall-Legierungen.

Leichtmetalle, polarographische Analyse 380.

Lettermetall, Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei 153.

Lignin, Methoxylgehalt 20, 448; Bestimmung in Getreidestroh 448.

Ligninsulfosäuren, Methoxylgehalt 20.

Lithiumaluminiumhydrid zur Bestimmung funktioneller Gruppen 189.

Lithium, Bestimmung als Lithiumzinkuranylacetat 439; Bestimmung in aluminium- und erdalkalimetallhaltigen Lösungen 439; mikromaßanalytische Bestimmung in Mineralwässern 442.

Lösungen, direkte spektrochemische Analyse 357.

LOS-Messinge, Aluminiumbestimmung 113.

Mageninhalt, chromatographische Bestimmung der Fettsäuren 428; schneller Nachweis von Arsenik 450.

Magnesia usta, Bestimmung von Magnesiumoxyd 40.

Magnesium, colorimetrische Bestimmung mit Titangelb 41; photocolorimetrische Bestimmung 43; polarographische Bestimmung 378; spektrophotometrische Bestimmung mit Titangelb 40; Bestimmung neben Calcium 49; Trennung von Calcium 45; Bestimmung in Magnesia usta 40; in Wasser 41; spektrographische Bestimmung in Aluminiumalaun 113; Schnellbestimmung in Aluminiumlegierungen 42; in Calcium-Magnesiumcarbonaterzen 40; in Kalimineralien 50; spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Magnesium 112.

Magnesium-Legierungen, polarographische Analyse 380.

Maltol, Bildung aus Streptomycin 467.

Malzextrakte, Untersuchungsmethoden 213.

Mangan, Nachweis 138; maßanalytische Bestimmung 139; maßanalytische Schnellbestimmung 140; potentiometrische Titration mit Ferricyanid 140; Trennung von den Erdalkalien 141; von Magnesium 40; von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink 141; spektrographische Bestimmung in Nickellegierungen 115.

Mangan(II)-Salz, Reaktion mit Perjodsäure 139.

Mannit, Bestimmung mit Chloramin 307; durch Perjodattitration 459.

Mark, Bestimmung in Zuckerrüben 211.

Marmeladen, Methiongehalt 19; Nachweis von Stärkesirup 211.

Maßanalyse, Ursubstanzen 283; Ammoniumhexanitratocerat als Ursubstanz 284.

Massenspektrometrische Bestimmung Sauerstoff enthaltender Verbindungen 371.

Mayonnaisen, Bestimmung des Eigehaltes 220.

Meerwasser, spektrochemische Analyse 357.

Mehl, Bestimmung von Persulfat 214.

Melanoidbindungen 412.

Mercaptane, amperometrische Bestimmung 192.

Messing, polarographische Analyse 379.

Metall-Ionen, Identifizierung durch Brechungsindex 280.

Metallische Kontaktgifte, spektrographische Bestimmung in Katalysatoren des Krackprozesses 115.

Metallische Überzüge, Spektralanalyse 109.

Metallsulfide, acidimetrische Titration 285.

Methanol, massenspektroskopische Bestimmung 371.

Methionin, biologische Bedeutung 1; Konstitution 1; Vorkommen in Caseinhydrolysaten 1; Bestimmung 160; gravimetrische Bestimmung 2; Bestimmung durch chromatographische Abtrennung und Papierchromatographie 2; durch Elektrodialyse und Ionophorese 2; durch Neutralisationsanalyse 2; colorimetrische Bestimmung 2; Mikrobestimmung 3; mikrobiologische Bestimmung 2; Einfluß störender Fremdsubstanzen auf die Methioninbestimmung in Lebensmitteln 14; Mikrobestimmung in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1; Ermittlung in Hefen und Hefepräparaten 19.

Methoxyl, siehe Alkoxyle.

Methyläthylketon, massenspektroskopische Bestimmung 371.

Methylchlorid, Bestimmung von Spuren Wasser 190; Bestimmung von Dimethyläther 190.

Methylglyoxal, Nachweis 413; Einwirkung auf 5,6-Diaminouracil 414.

Methyllumazin 414.

Mikrobüretten 49, 397.

Mikroelementaranalyse 291.

Mikromuffel zum Universalheizstativ 398.

Mikro-Spritzpipette 397.

Mikrowellen und ihre Spektren, Anwendbarkeit in der chemischen Analyse 366.

Milch, Bestimmung von Lactose 209; Mikrobestimmung von Vitamin A 226; Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes 215; Bestimmung von Chloriden in mit Bichromat versetzter Milch 216.

Milch und Milchprodukte, Fettbestimmung 215.

Milchfett, Bestimmung in Milchschokoladen 218.

Milchpulver, Bestimmung in Nährmitteln 212.

Milchsäure, empfindlicher Mikronachweis 452; Bestimmung mit Chloramin 307; Bestimmung im Wein 204, 346, 347; in Süßmost und Wein 346.

Milchschokoladen, Bestimmung des Gesamtfettes und des Milchfettes 218.

Mineralien, Bestimmung des Fluors 342; der seltenen Erden 111; jodometrische Mikrobestimmung von Eisen 144.

Mineralöle, Analyse mittels Ramanspektroskopie 73; siehe auch Erdöl, Petroleum, Öle, Schmierfette.

Mineralölprodukte, Bestimmung des Paraffingehaltes 78.

Mineralwässer, Bestimmung von Bromid und Jodid 443; Bestimmung des Lithiums 442.

Mit Becherglas und Bunsenbrenner (Kruhme und Gratwohl) 38 [L],

Molybdän, colorimetrische Bestimmung 130, 131; Bestimmung als Sulfid 282; Bestimmung in Ferromolybdän 155; colorimetrische Bestimmung in pflanzlichem Material 129.

Molybdänkieselsäure, polarographische Studien 383.

Molybdänphosphorsäure, polarographische Studien 383.

Molybdänsäure, polarographische Studien 383.

Molybdat, Bestimmung von Sulfat und Chlorid 132; Reduktion mit Thioglykolsäure 131; Hydrazinsulfatreagens 197.

Monomethylolharnstoff, Bestimmung 198.

Muskelgewebe, Kaliumbestimmung 233.

Na-Carboxymethylcellulose, Reinheit und Substitutionsgrad 445.

Nährhefen (Torula utilis), Isolierung von Nucleinsäuren 104.

Nahrungsmittel, Bestimmung des Schmelzpunktes 205.

Naphthalin und seine Monomethylderivate, Bestimmung 201.

Naphthene, Bestimmung 76; siehe auch Sechserringnaphthene.

Natrium, gravimetrische Bestimmung 436, 437; Bestimmung in kleinen Mengen 437; Trennung von Kalium 405; Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 233; Bestimmung in Blut und Urin 234; Bestimmung in Käse 216; flammenphotometrische Bestimmung in biologischem Material 234.

Natriumäthylat, Einwirkung auf m-Dinitrobenzol 420.

Natriumalkylsulfate, titrimetrische Bestimmung 196.

Natriumcarbonat, titrimetrische Bestimmung in Backpulvern 69.

Natriumdiäthyldithiocarbamat, Anwendung in der analytischen Chemie 282.

Natriumperoxyd-Aufschlüsse im Platintiegel 286.

Natriumsalze, Bestimmung von kleinen Mengen Calcium 46.

Nickel, qualitative Erfassung von Spuren 427; colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen neben Kobalt 58; Trennung von Calcium 45; Bestimmung in Petroleum 157; polarographische Bestimmung in Legierungen 381; Bestimmung des Calciums in Nickel 47.

Nickeldrähte, Spektralanalyse 115.

Nickellegierungen, spektrographische Bestimmung von Chrom, Titan, Eisen, Aluminium, Silicium und Mangan 115.

Nicotinsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 223.

Nicotinsäureamid, Bestimmung in Lebensmitteln 223.

Niederschläge, Zentrifugieren 286.

Niobium, siehe auch Tantal.

Nitratstickstoff, Bestimmung 329.

Nitrit, Reaktion mit Amidosulfonsäure 329.

1-Nitroindandion-(1,3) als Reagens 306.

Nitrosophenolphthalin, Reagens auf Metallspuren 279.

Nucleinsäuren, Isolierung aus Nährhefen (Torula utilis) 104.

Obstgeliersäfte, Methioningehalt 19.

Obstkonfitüren, Methioningehalt 19.

OCS-Bronzen, Aluminiumbestimmung 113.

Öle, Bestimmung kleiner Mengen Wasser 80; Untersuchung der Lösungsmittel der Öle 363; siehe auch Erdöl, Mineralöl, Petroleum.

Öluntersuchungen pyknometrisch 72.

Organische Basen, Bestimmung der Hydrochloride, Hydrobromide und Jodmethylate 197; Titration 197.

Organische Chlorderivate, Analyse 363.

Organische Salze, rasche Analyse 195.

Organische Stoffe, Bestimmung in Wasser und Abwasser 445.

Organische Verbindungen, Anwendung von Chloramin zur quantitativen Bestimmung 306; Apparat zur Hydrierung ungesättigter Bindungen 311; Bestimmung von Doppelbindungen 307; von Fluor 342; von Hydroxylgruppen 185; von stickstoffhaltigen Gruppen 313; Carbonylbestimmung 186; gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel 176; Mikroacetylbestimmung 186; Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod 305; von Schwefel 175, 299.

Osmium, Farbreaktion 62; spektrophotometrische Bestimmung 62.

Oxalsäure, Bestimmung mit Chloramin 307.

Oxychinolin, Entfernung durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln 258.

Oxymethylfurfurol, Bildung 447; Nachweis 413.

p-Oxyphenylbrenztraubensäure, Bestimmung im Harn 454.

Palladium, empfindlicher Nachweis 65; Nachweis kleiner Mengen mit 5-Methyl-8-Oxychinolin 66; Nachweis und quantitative Bestimmung mit Nioxim 66; Bestimmung mit 2,2′-Dipyridyl 67; mit 1,10-Phenanthrolin 67; Bestimmung sehr kleiner Silberspuren in Palladium 67.

Palladiumchlorid, Verbindungen mit Fuchsin 65.

Papierchromatographie zur Bestimmung des Methionins 2; siehe auch Chromatographie.

Paraffin, Bestimmung in asphalthaltigen Mineralölprodukten 78.

Pektin, Nachweis 221; in Trockenei 19.

Pektine, Aufbau 17.

Penicillin, Aufklärung der Struktur 188; Bestimmung 465; jodometrische Titration 466; siehe auch Gesamtpenicillin, Benzylpenicillin, Procainpenicillin.

Penicillin-Typen, Abtrennung und Bestimmung 433.

Pentosan, Bestimmung in Cellulosematerialien 447.

Pentosen, Bestimmung in freier und gebundener Form 459; Mikrobestimmung 190.

Perjodsäure, Reaktion mit Mangan(II)-salz 139.

Permanganat, Bestimmung neben Chromat 139.

Permanganatlösungen, Schnellmethode zur Herstellung 285.

Peroxyde, Bestimmung in Fetten und Fettsäuren 206; Bestimmung in Petroleum 156.

Persulfat, Bestimmung in Mehl und Teig 214.

Petroleum, Bestimmung von Peroxyden 156; Bestimmung von Sechserringnaphthenen 76; Bestimmung von Spuren Eisen, Nickel und Vanadin 157; siehe auch Erdöl, Mineralöl, Öle, Schmierfette.

Petroleumprodukte, direkte Bestimmung von Sauerstoff 75.

Petroleumschmieröle, Säure-Basenbestimmung 79.

Pferdefett, Bestimmung 206.

Pflanzen, Bestimmung von Vitamin B_2 229.

Pflanzenaschen, jodometrische Mikrobestimmung von Eisen 144.

Pflanzensubstanzen, Bestimmung des Fluors 342.

Pflanzliches Material, colorimetrische Bestimmung von Molybdän 129.

p_H-Wert, Bestimmung im Bereich 10 bis 15 394; Bestimmung in industriellen Abwässern 441; direkt anzeigendes p_H-Meßgerät 391; selbsttätig registrierende Meßanordnung 392; p_H-Messungen mit Bleistiftcolorimeter 395; Glassorten für Glaselektroden 392.

Pharmazeutische Präparate, Nachweis von Schwermetallen 34.

Phenacetin, infrarote Bestimmung 364.

1, 10-Phenanthrolin, Bestimmung 318.

Phenol, schnelle colorimetrische Bestimmung 199.

Phenoläther, Farbreaktion 200.

Phenole, spektrophotometrische Bestimmung in Benzinen und Kresylsäuren 77.

Phenylhydrazin, Bestimmung mit Chloramin 307.

o-Phenylphenol, Bestimmung 201.

Phosphat, Bestimmung in biologischem Material 450; photometrische Bestimmung in Kühl- und Kesselspeisewasser 443.

Phosphatid-Phosphor, Bestimmung 196.

Phosphate, Bestimmung des Fluors 342.

Phosphat-Ion, polarographische Bestimmung 383.

Phosphor, Bestimmung in organischen Verbindungen 298; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 113; spektrometrische Bestimmung in Stahl 358.

Phosphorsäure, Abtrennung in der qualitativen Analyse 280.

Photoelektrisches Colorimeter 373.

Phthalimid, polarographische Bestimmung 386.

Physiologisch-chemisches Praktikum (Lohmann) 159 [L].

Physiologisches Material, Mikrobestimmung von Jod 238.

Pikrinsäure, polarographische Bestimmung 388.

Pipettiergerät 288.

Plasma, Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 464; Extraktion 455.

Platintiegel, Aufschlüsse mit Natriumperoxyd 286.

Polarograph für großserienmäßige Untersuchungen 374.

Polarographie, Analyse von Leichtmetallegierungen 380; von Zinn-, Blei- und Antimonlegierungen 381; Bestimmung von Äthylendiamin-Tetraessigsäure 387; von Blei 382, 391; von $CHCl_3$ und CCl_4 385; von Chloramphenicol 388; von Fe, Pb, Zn in Zinkerzen 379; von Glutathion und Ascorbinsäure 231; von γ-Hexachlorcyclohexan 94, 390; von Kobalt 60, 385; von Lävulose in Früchten 388; von Magnesium 378; von organischen Halogen-Verbindungen 386; von Pikrinsäure 388; des Phosphat-Ions 383; von Phthalimid, Isatin, Dioxindol und Indigocarmin 386; von Silber 378; von Thiomersalat 389; von Titan 121, 382; von Uran 384; Bestimmung der Reinheit raffinierter Zucker 389; Eisenbestimmung in Aluminiumsulfat 380; Messinganalyse 379; polarographisches Verhalten von Molybdänsäure, Molybdänphosphorsäure und Molybdänkieselsäure 383; Verteilungs-Polarographie 376.

Polarographische Analyse, Steigerung der Empfindlichkeit 376.

Polarographische Meßzellen mit eingeschmolzenen Tropfcapillaren 375.

Procain, Bestimmung in Procain-Penicillin 467.

Propanol, massenspektroskopische Bestimmung 372.

Propionaldehyd, massenspektroskopische Bestimmung 372.

Propylenchlorhydrin, Bestimmung 313.

Proteine, jodierte und jodobromierte, Mikrobestimmung von Jod und Brom 303; Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel in Proteinen 1.

Pyknometer für Öluntersuchungen 72.

Quantitative Analyse (Brunck, Lissner) 39 [L].

Quecksilber, Bestimmung 449; Bestimmung in biologischem Material 448; Trennung von Rhenium 252.

Radioaktive Elemente, Bestimmung 370.

Radioaktivität, Instrumente zur Messung 367.

Radiochemische Aktivitätsanalyse 368.

Raman-Analyse, quantitative spektrographische 366.

Raman-Spektrometer, selbstregistrierend 365.

Ramanspektroskopie in der Mineralölanalyse 73.

Rapsschrot, Analyse 23.

Ratten, Notwendigkeit von dl-Methionin und l-Cystin für das Wachstum 1.

Reaktionen, Kennzeichnung der Empfindlichkeit 278.

Recent Advances in Analytical Chemistry (Burk und Grummitt) 36 [L].

Reineiweißfraktion, Darstellung 23.

Refraktometer 373.

Resorcin, Bestimmung 201.

Reststickstoff, Ultramikromethoden zur Bestimmung 460.

Rhenium, Abtrennung durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom 250; Bestimmung mit Tetraphenylarsoniumchlorid 251; Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung 250; Trennung von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe 250.

Rhodium, Analyse der Blei-Rhodium-Reguli 62; Trennung von Iridium 63.

Röhrentitrimeter mit innerer Eicheinstellung 287.

Röntgenstrahlen-Absorption, Messungen 367; Qualitätskontrolle von Erdölprodukten 78.

Rohfaser, Bestimmung 222.

Rohöl, Bestimmung von Schwefel 367.

Rohzellmembran, Isolierung aus Hefe 21.

Rohzinn, Bestimmung von Zinn 120.

Rubidium, Bestimmung in Carnalliten 438.

Rüben, Pektingehalt 18; siehe auch Zuckerrüben.

Ruthenium, Farbreaktion 62.

Säuren, Bestimmung organischer Säuren 314; massenspektrometrische Analyse 371; Farbreaktion 200.

Säure-Basenbestimmung in Petroleumschmierölen 79.

Säure-Basen-Titrationen 288.

Salattunken, Methioningehalt 19.

Salicylat, Bestimmung im Serum 462.

Sauerstoff, Halbmikrobestimmung in organischen Substanzen 292; Bestimmung in organischen Substanzen 292; in Titan 154; in Petroleumprodukten 75.

Schädlingsbekämpfungsmittel, Bestimmung von DDT 26.

Schmelzpunktbestimmung 187.

Schmierfette, Bestimmung kleiner Mengen Wasser 80; siehe auch Erdöl, Mineralöl, Petroleum.

Schmieröle, spektrographische Analyse 118.

Schnittbohnen, siehe Trockenschnittbohnen.

Schokolade, siehe Milchschokolade.

Schwefel, mikroanalytische Bestimmung 300; automatische maßanalytische Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 175; Bestimmung in organischen Substanzen nach einer neuen Methode 300; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 299; Bestimmung in biologischem Material 449; Bestimmung in Erdölen (Rohöl) 157, 367.

Schwefelwasserstoff, Bestimmung mit Chloramin 307.

Schwefelwasserstoffapparat für Halbmikrozwecke 395; Mikroapparat 396.

Schwefelwasserstoff-Fällungen in der qualitativen Halbmikroanalyse 278.

Schwefelwasserstoff-Schwefel, Mikrobestimmung in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1.

Schwefligsäureschwefel, Mikrobestimmung in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1.

Schweres Wasser, densitometrische Bestimmungsmethode 435; infrarotspektrometrische Bestimmung von Deuteriumoxyd 363.

Schwermetalle, Nachweis mit Thioacetamid 34.

Schwermetall-Ionen, Nachweis mit Kaliumdicyanoguanidin 279.

Sechserringnaphthene, Bestimmung in Petroleum 76.

Seifen, Untersuchung 288.

Selen, Bestimmung in biologischem Material 449; in Bleilegierungen 51; volumetrische Bestimmung neben Tellur 51.

Selenige Säure, Nachweis 50.

Seltene Erden, einfache und empfindliche Nachweisreaktion 91; polarographische Bestimmung 380; spektrographische Bestimmung 358; spektrographische Bestimmung in Mineralien 111; Trennung mit Hilfe von Harzaustauschern 399; Trennung von Thorium 125.

Senfgas, Bestimmung 193.

Serum, Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 464; von Salicylat 462; colorimetrische Bestimmung des Zinkgehaltes 236.

Siderite, Calciumbestimmung 44.

Sideritisierte Dolomiten, Calciumbestimmung 44.

Siemens-Martin-Schlacken, Spektralanalyse 115.

Silber, polarographische Bestimmung 378; Bestimmung sehr kleiner Spuren in Palladium 67; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Blei 113; Trennung von Rhenium 250.

Silicium, spektralanalytische Bestimmung in Ferrosilicium, Ferromangan und Siliciummangan 114; spektrographische Bestimmung in Nickellegierungen 115.

Siliciummangan, spektralanalytische Bestimmung des Siliciumgehaltes 114.

Silofutter, chromatographische Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 429.

Speiseeis, Methioningehalt 19.

Spektralanalyse, Analyse von Ferrolegierungen 361; von Ferrosilicium 114; von feuerfestem Material 359; von Kohle und Kohlenasche 359; von metallischen Überzügen 109; von Gasresten in Elektronenröhren 111; von Nickeldrähten 115; von Schmierölen 118; von basischen Siemens-Martin-Schlacken 115; von Gasgemischen 110; Anwendung der statistischen Kontrolle 110; Bestimmung von Aluminium in Legierungen 113; von Antimon in Blei 359; von Beimengungen in Buntmetall-Legierung 360; von kleinsten Mengen Beryllium 111; der Verunreinigungen von Beryllium und dessen Verbindungen 111; von geringen Calciumgehalten in Stählen 114; von Chrom, Titan, Eisen, Aluminium, Silicium und Mangan in Nickellegierungen 115; von kleinen Mengen Eisen in metallischem Magnesium 112; von Hafnium neben Zirkon 112; von Kalium in Eisen-Katalysatoren 116; von Kohlenstoff im Stahl 358; der metallischen Kontaktgifte in flüssigen Katalysatoren des Krackprozesses 115; von Magnesium in Aluminiumalaun 113; von Phosphor in Gußeisen 113; von Phosphor im Stahl 358; der seltenen Erden 111, 358; des Siliciumgehaltes von Ferrosilicium, Ferromangan und Siliciummangan und des Chromgehaltes von Ferrochrom 114; von Thallium 357; von Uran 55; von Wismut 358; von Bi, Sb, Sn, Cu, Zn und Ag in metallischem Blei 113; von Wolfram in Erzen 117; Nachweis von Thallium 357; Untersuchung von Kupfer-Beryllium-Legierungen 357; Untersuchung von Uran 112; Darstellung synthetischer Standardproben für die Spektralanalyse 110; Elektroden 118; halbquantitative spektrochemische Analyse 110; visuelle Methode der Spektralanalyse 360.

Spinat, siehe Trockenspinat.

Stärke, Nachweis 221.

Stärkelösung, Verwendung in der Jodometrie 356.

Stärke-Reagens 285.

Stärkesirup, Nachweis in Marmeladen 211.

Stahl, colorimetrische Bestimmung von Kobalt 59; spektrographische Bestimmung geringer Calciumgehalte 114; spektrometrische Bestimmung von Kohlenstoff 358; von Phosphor 358.

Stickstoff, Apparat zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL 298; Bestimmung nach der KJELDAHL-Methode 295, 296; Bestimmung durch organische Substanzen 294; Bestimmung in organischen Substanzen 292; Mikrostickstoffbestimmung in organischen Substanzen 294; Bestimmung in Erdölen 156; in schwer verbrennbaren Ring-Verbindungen 293; in Eiweiß 298; Stickstoff, drei- und fünfwertig, gasvolumetrische Bestimmung in der gleichen Lösung 328.

Stickstoffbasen, Mikroverteilungschromatographie 431.

Stoffwechsel und Ernährung (Lang und Ranke) 159 [L].

Streptomycin, Bestimmung 467.

Stroh-Holocellulose, Bestimmung von Cellulose 448.

Stuhl (Faeces), Bestimmung von Fett 455.

Styrol und Derivate, Bestimmung der Doppelbindungen 308.

Süßmost, Bestimmung der Milchsäure 346.

Sulfat, Bestimmung in Salzen der Wolfram- und Molybdänsäure 132.

Sulfate, spektralanalytischer Nachweis von Erdalkalien 423.

Sulfatschwefel, Bestimmung 16.

Sulfitzellstoff-Ablaugen (Vogel) 72 [L].

Sulphetron, Bestimmung 465.

Tantal-Niobium, Analyse durch Röntgenstrahl-Fluorescenz 367.

Teig, Bestimmung von Persulfat 214.

Tellur, Bestimmung in biologischem Material 449.

Tetraäthylblei, Bestimmung in Gasolin 367.

Tetrachlorkohlenstoff, polarographisches Verhalten 385; Gemisch mit Cyclohexan, spektrographische Raman-Analyse 366.

Tetrahydrofurfurylalkohol, Bestimmung 198.

Tetramethylfructose, Trennung von, Trimethyl- und Dimethylfructose 430.

Thallium, spektralanalytischer Nachweis 357; Bestimmung im Cadmiummetall hoher Reinheit 161; Bestimmung in tierischem Gewebe 357.

Thioacetamid, Reagens für die qualitative Analyse 34; Anwendbarkeit für quantitative Bestimmungen 281; zur Bestimmung des Kupfers 89.

Thiodiglykol, Bestimmung 134.

Thioformamid in der quantitativen Analyse. I: Die Bestimmung des Arsens 33; II: Die Bestimmung des Kupfers 87; III: Trennung Kupfer-Arsen 274.

Thioharnstoff, Bestimmung 318; Bestimmung mit Chloramin 307.

Thiomersalat, polarographische Bestimmung 389.

Thiouracil, spektrophotometrische Bestimmung 202.

Thorium, Bestimmung 370; colorimetrisch-spektrophotometrische Bestimmung 124; indirekte photometrische Bestimmung 125; Bestimmung und Trennung von den seltenen Erden 125.

Tierisches Gewebe, Bestimmung von Thallium 357.

Titan, Bestimmung von Sauerstoff 154; cerimetrische Bestimmung 120; papierchromatographische Bestimmung 400; polarographische Bestimmung 382; polarographische Bestimmung in Farbpigmenten 121; spektrographische Bestimmung in Nickellegierungen 115.

Titrationsapparat, photoelektrisch 287.

Titrationsgeräte, Capillar-Titrationsgerät 288; Hochfrequenz-Titrationsgerät 288.

Titriergestell 290.

Toluol, Ramanspektrum 365.

Tomatenerzeugnisse, Bestimmung der Tomatentrockenmasse 220.

Tomatentrockenmasse, Bestimmung in Tomatenerzeugnissen 220.

Traganth, Methoxylgehalt 17, 18.

Trimethylfructose, Trennung von Tetramethyl- und Dimethylfructose 430.

Triphenylformazan 209.

Trockenblut, Methioningehalt 20.

Trockenei mit Pektin als Gelierungsmittel 19.

Trockeneis zur Herstellung von Kohlendioxyd 293.

Trockenschnittbohnen, Analyse 23.

Trockenspinat, Analyse 23.

Trockenweißkohl, Analyse 23.

Tryptophan, Bestimmung in Eiweißkörpern 159; Verhalten in freier und Peptidbindungsform 239.

Tylose, Zusammensetzung 18.

Ultraquellcellulose, Zusammensetzung 18.

Ultrarotspektren von gepulverten anorganischen Substanzen 362.

Ultrarotspektrometer, registrierend 361.

Ultrarot, siehe auch Infrarot.

Universal-Mikroapparatur 396.

Universal-Mikropipettiergerät 288.

Unverseifbares, Bestimmung 207.

Uracil, spektrophotometrische Bestimmung 202.

Uran, Bestimmung 370; Bestimmung durch Extraktion als Nitrat mit Äther 53; Bestimmung kleinster Mengen 53; Bestimmung von Mikromengen in Gesteinen 55; chromatographische Methode für Nachweis und Bestimmung 432; colorimetrische Bestimmung mit Ammoniumthioglykolat 57; colorimetrische Bestimmung nach der Peroxydmethode 56; fluorometrische Bestimmung 55; maßanalytische Bestimmung 56; mikroskopischer Nachweis mit Anthranilsäure 52; Nachweis durch Reaktion mit Alkalithiocyanat und Sparteinsulfat 52; polarographische Bestimmung neben Eisen, Kupfer und Phosphaten 384; spektralanalytische Untersuchung 112.

Uranylnitrat, Extraktion mit Äther 53.

Urin, Bestimmung kleinster Mengen Beryllium 111; chromatographische Bestimmung der Fettsäuren 428; jodometrische Bestimmung des Harnstoffs 461; Bestimmung der Kieselsäure 236; von Natrium und Kalium 234; Bestimmung reduzierender Zukker 432.

Vanadin, Bestimmung in Petroleum 157.

Vanadium(II)-Lösungen als Maßflüssigkeit 285.

Vinylacetat, Bestimmung geringer Konzentrationen 314.

Vitamin A, Bestimmung 228; Bestimmung in Lebensmitteln 223; in der nicht verseifbaren Fraktion von Fischleberölen 227; in Walfischleberölen 227; Mikrobestimmung in Milch 226.

Vitamin B_1, Bestimmung in Lebensmitteln 223; siehe auch Aneurin.

Vitamin B_2, Bestimmung in Pflanzen 229.

Vitamin C, Bestimmung 231; siehe auch Ascorbinsäure.

Vitamin D, Bestimmung in Lebensmitteln 223.

Vitamin D_2, Bestimmung 362.

Walfischleberöle, Bestimmung von Vitamin A 227.

Wasser, Darstellung seiner chemischen, hygienischen, medizinischen und technischen Probleme (Kruse) 71 [L].

Wässer, Bestimmung der Farbe 440; des Fluors 342; der Gesamthärte 441; von Magnesium 41; der organischen Stoffe 445; Bestimmung in Äthanol 59; in Alkalihydroxyden 440; in Methylchlorid 190; in Ölen und Schmierfetten 80; Bestimmung nach K. Fischer 434; Mikrobestimmung 434; siehe auch Abwasser, Kesselspeisewasser, Meerwasser, Mineralwasser, schweres Wasser.

Wasserstoff, Halbmikrobestimmung in organischen Substanzen 290.

Wasserstoffperoxyd, Bestimmung in kleinen Konzentrationen 436; Katalyse der Reaktion mit Jodid 436.

Wein, Bestimmung der Milchsäure 204, 346, 347; Vergärung 354.

Weißkohl, siehe Trockenweißkohl.

Weißmetall-Legierung, volumetrische Bestimmung von Blei 123.

Wismut, Nachweis 91; Farbreaktion 125; Reaktionen 61; Bestimmung 265; Bestimmung als Sulfid 281; Fällung als Metall 266; Trennung von Blei 123; von Rhenium 263; Analyse der Sulfide und Oxyde 152; Bestimmung in biologischem Material 448, 449; Bestimmung in Legierungen 358; Bestimmung kleiner Mengen in Blei 123; spektralanalytische Bestimmung in

metallischem Blei 113; polarographische Bestimmung in Legierungen 381.

Wolfram, spektrographische Bestimmung in Erzen 117.

Wolframat, Bestimmung von Sulfat und Chlorid 132.

Xanthogenate, Bestimmung mit Chloramin 307.

Xylene, Infrarot-Analyse 361.

p-Xylol-o-Xylolgemisch, spektrographische Raman-Analyse 366.

Zentrifugieren von Niederschlägen 286.

Zentrifugiertiegel 397.

Zink, Aktivierung bei der Entwicklung von luftfreiem Wasserstoff 396; Titration mit Kaliumhexacyanoferrat (II) bis zur maximalen Trübung 276; Trennung von Cadmium 408; colorimetrische Bestimmung im Serum 236; polarographische Bestimmung in Legierungen 381; in Messing 379; in Zinkerzen 379; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Blei 113; Bestimmung von Calcium in metallischem Zink 47.

Zinkerze, polarographische Bestimmung von Fe, Pb, Zn 379.

Zinn, elektrolytische Bestimmung 120; Fällung als Sulfid 262; Bestimmung in Aluminium 150; in Bleilegierungen 153; in Rohzinn 120; Schnellbestimmung in Lagermetallen 153; spektralanalytische Bestimmung in metallischem Blei 113.

Zinnlegierungen, polarographische Analyse 381.

Zirkon, Bestimmung von Hafnium neben Zirkon 112.

Zucker, Bestimmung reduzierender Zukker mit Kaliumferricyanid 456; colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker 209; Kennzeichnung der Reinheit raffinierter Zucker 389; qualitative Bestimmung im Urin 432; siehe auch Gesamtzucker, Blutzucker.

Zuckerarten, Identifizierung 210; Schema für die qualitative Analyse 208.

Zuckerrüben, Bestimmung des Gehaltes an Mark 211; Methioningehalt 18; siehe auch Rüben.

Zuckerwaren, Methioningehalt 19.

Zugschirmchen für Laboratoriumsbrenner 398.